



**PROCESSUS DE MIGRATION MOLECULAIRE
PHOTO-INDUITE EN MILIEU POLYMERE.
APPLICATION A LA REALISATION DE
NANOSTRUCTURES ORGANISEES
OPTIQUEMENT.**

Christophe Hubert

► **To cite this version:**

Christophe Hubert. PROCESSUS DE MIGRATION MOLECULAIRE PHOTO-INDUITE EN MILIEU POLYMERE. APPLICATION A LA REALISATION DE NANOSTRUCTURES ORGANISEES OPTIQUEMENT.. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Paris Sud - Paris XI, 2003. Français. NNT: . tel-00111028

HAL Id: tel-00111028

<https://theses.hal.science/tel-00111028>

Submitted on 3 Nov 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° D'ORDRE : 7231

**UNIVERSITE PARIS XI
UFR SCIENTIFIQUE D'ORSAY**

THESE

présentée

Pour obtenir

Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY

PAR

Christophe HUBERT

Sujet : PROCESSUS DE MIGRATION MOLECULAIRE PHOTO-INDUITE
 EN MILIEU POLYMERE.
 APPLICATION A LA REALISATION DE NANOSTRUCTURES
 ORGANISEES OPTIQUEMENT

Soutenue le 24 juin 2003 devant la Commission d'examen :

Mr. Jean-Michel Jonathan	Président
Mr. Claude Sourisseau	Rapporteur
Mr. Pascal Royer	Rapporteur
Mr. Patrice Baldeck	
Mme Céline Fiorini-Debuisschert	
Mr. Jean-Michel Nunzi	

Sommaire

Introduction.....	7
-------------------	---

Chapitre I : Micro et nanostructuration de matériaux

1. Différentes technologies de structuration.....	17
1.1. Photolithographie et lithographie électronique	19
1.1.1. Photolithographie classique (à un photon)	19
1.1.2. Photopolymérisation à deux photons	23
1.1.3. Utilisation de particules chargées.....	24
1.1.4. Conclusions	26
1.2. Méthodes non lithographiques basées sur le contact physique	27
1.2.1. Réplication à l'aide d'un moule	28
1.2.2. Gravure à l'aide d'un tampon.....	29
1.2.3. Reproduction par microcontact	30
1.2.4. Structuration utilisant un liquide	32
1.2.5. Conclusion.....	36
Bibliographie	39

Chapitre II : Structuration tout optique de polymères azoïques

1. Généralités sur les azobenzènes : Photoisomérisation, dichroïsme et biréfringence	47
2. Structuration optique en champ lointain : la formation de réseaux de surface dans des films polymères azoïques	52
2.1. Principe de formation des réseaux de surface et caractérisation	52
2.1.1. Les matériaux utilisés.....	54
2.1.2. Montages expérimentaux	57
2.1.3. Dynamique de croissance des réseaux de surface	58
2.1.4. Comparaison système greffé - système dopé ; influence du taux de greffage ..	59
2.1.5. Influence de la nature des molécules photosensibles	60
2.2. Influence d'autres paramètres	61
2.2.1. Mise en évidence d'un transport de matière.....	61
2.2.2. Influence de la polarisation des faisceaux d'écriture	61
2.2.3. Influence de l'intensité d'irradiation	63
2.2.4. Influence de l'épaisseur du film polymère	64
2.2.5. Obtention de faibles périodes	65
2.2.6. Perspectives d'applications des réseaux de surface	68
2.3. Les différents modèles proposés	69
2.4. Conclusion.....	75

3.	Microscopie et structuration optique en champ proche	76
3.1.	La détection du champ proche optique	76
3.2.	Les différents types de sondes utilisées.....	77
3.3.	Les différents montages utilisés en microscopie optique en champ proche	78
3.4.	Structuration de matériaux organiques.....	78
3.5.	Conclusion.....	81
4.	Premières observations d'auto-structuration.....	82
5.	Conclusion.....	83
Bibliographie		85

Chapitre III : Structuration hexagonale photo-induite de matériaux polymères azoïques

1.	Création photo-induite de motifs hexagonaux	95
1.1.	Dispositif expérimental et premières observations	95
1.2.	Etude de l'influence de différents paramètres expérimentaux	99
1.2.1.	La polarisation du faisceau d'écriture	99
1.2.2.	Dynamique de croissance des structures : influence de l'intensité et du temps d'irradiation	100
1.2.3.	Energie absorbée par le film polymère	105
1.2.4.	Molécule azoïque utilisée.....	107
1.2.5.	Influence de la longueur d'onde d'irradiation.....	111
1.2.6.	Réversibilité du processus de structuration.....	111
1.3.	Origines possibles : rappel de phénomènes déjà décrits	113
1.3.1.	Origine purement thermique	113
1.3.1.1.	Instabilités hydrodynamiques de type Rayleigh-Bénard et Bénard-Marangoni	114
1.3.1.2.	Conclusion.....	116
1.3.2.	Interférences produites à la surface de films.....	116
2.	Conclusion.....	121
Bibliographie		123

Chapitre IV : Possibilité d'un effet de feedback optique

1.	Systèmes optiques non-linéaires à effet feedback	129
1.1.	Système de feedback à miroir unique	129
1.2.	Exemple de réalisation de système de feedback : la valve de cristaux liquides (LCLV).....	131
1.3.	Similitude avec les effets observés dans le cas de polymères azoïques.....	133
2.	Etude de l'influence du faisceau réfléchi sur la face arrière de l'échantillon	134

2.1.	Idée de transparence photo-induite	135
2.2.	Influence de la longueur d'onde d'irradiation.....	136
2.3.	Influence de l'épaisseur du film polymère	139
2.4.	Origine et influence du blanchiment dans le processus de structuration hexagonal	141
2.5.	Apparitions de satellites	144
2.6.	Influence de la nature de la face arrière de l'échantillon	148
2.7.	Expériences complémentaires	151
2.7.1.	Suppression de la réflexion de la face arrière du substrat	151
2.7.2.	Influence de la cohérence de la lumière excitatrice	153
3.	Synthèse des différentes expériences	156
4.	Vers un phénomène nouveau ?	157
4.1.	Les molécules fuient la lumière	157
	Bibliographie	159

Chapitre V : Application des structures hexagonales à la gestion de l'émission lumineuse

1.	Diodes électroluminescentes organiques.....	165
1.1.	Principe de fonctionnement et structure d'une diode	165
1.2.	Choix des matériaux	166
1.3.	Notion de rendement externe	169
1.4.	Intérêt de l'insertion de la structuration dans une diode	169
1.5.	Diodes modulées avec un réseau 1D	171
2.	Diffraction et guidage dans les structures hexagonales	174
2.1.	Couplage dans les structures hexagonales photoinduites.....	176
3.	Découplage obtenu sur des OLED possédant des structures hexagonales - Cas d'une excitation photonique	180
3.1.	Réalisation	180
3.2.	Résultats expérimentaux	181
4.	Conclusion.....	185
	Bibliographie	187

Conclusions générales et perspectives.....	189
--	-----

Annexe.....	195
-------------	-----

Bibliographie générale.....	199
-----------------------------	-----

Introduction

Durant les dix dernières années, un grand effort a été porté sur la miniaturisation des dispositifs en vue d'applications photoniques. La fabrication de micro et nano-structures est

ainsi devenue un élément essentiel à la plupart des sciences modernes et nouvelles technologies, infiltrant la société à travers son rôle prédominant en micro et optoélectronique.

Technologiquement, la possibilité de réaliser des systèmes de plus en plus petits, soit en créant de nouveaux dispositifs, soit en réduisant la taille de structures déjà existantes, apparaît très prometteuse. Les exemples les plus évidents se rencontrent dans le domaine de la microélectronique, depuis l'invention des transistors en 1947, où « plus petit » est synonyme de moins cher, plus de composants par unité de surface, opérations plus rapides, performances plus élevées et consommation d'énergie moins importante.

La nécessité de réaliser des composants de plus en plus petit passe donc inéluctablement par la possibilité de structurer les matériaux à des échelles de plus en plus petites, notamment sub-microniques, ce qui a conduit au développement de différentes techniques de structuration, telles par exemple la lithographie électronique ou bien encore la photolithographie.

Actuellement, la principale méthode de structuration est la photolithographie, technique principalement utilisée dans l'industrie des semi-conducteurs depuis son invention en 1959 (essentiellement tous les circuits intégrés sont réalisés grâce à cette technologie). Les progrès réalisés depuis, à la fois dans la mise au point de nouvelles sources émettant dans l'Ultra-Violet proche et lointain ainsi que dans le bleu, mais aussi dans le développement de nouvelles résines polymères photosensibles dans ce domaine spectral, ont permis de continuellement abaisser la finesse de gravure des circuits sur les puces de silicium, pour atteindre aujourd'hui la valeur de 120nm avec une longueur d'onde d'irradiation de 248nm.

Bien qu'il soit difficile de trouver une autre technologie possédant une influence plus dominante, la photolithographie possède cependant quelques désavantages, notamment le fait que la taille des motifs réalisables soit limitée par la diffraction, que les hautes énergies nécessaires pour obtenir des motifs plus petits nécessitent des technologies et moyens complexes et coûteux. De plus, le développement de nouvelles sources de lumière dans l'ultraviolet profond, à des longueurs d'onde de 193nm et 157nm, pose aussi d'autres problèmes comme par exemple trouver de nouvelles optiques mieux adaptées à ces longueurs d'onde.

Il apparaît donc utile d'arriver à développer de nouvelles techniques de micro et nano-structuration non photo-lithographiques en complément de celles déjà existantes. Ces techniques doivent idéalement fournir un accès à la structuration en trois dimensions, et surtout être moins coûteuses et plus pratique d'utilisation que la photolithographie.

Depuis maintenant une vingtaine d'années, un nombre croissant de laboratoires industriels et universitaires s'intéressent à la mise en œuvre de nouveaux matériaux organiques pour l'élaboration de composants optoélectroniques plastiques fonctionnels passifs tels verres correcteurs, miroirs allégés pour des applications spatiales, fibres optiques plastiques, mais aussi actifs tels que capteurs, composants optiques non linéaires, transistors, guides d'onde intégrés, lasers, cellules solaires photovoltaïques plastiques, écrans à base de diodes électroluminescentes organiques

En effet, depuis la découverte dans les années soixante dix de leurs propriétés conductrices, les matériaux organiques plastiques sont en passe de s'imposer comme la technologie clef de la prochaine révolution électronique à faible coût.

Ces matériaux possèdent à la fois l'avantage d'avoir un faible coût de fabrication et de pouvoir être synthétisés de façon plus optimisées en vue d'applications visées. Ceci est

principalement dû à l'extrême souplesse offerte par la chimie du carbone ainsi qu'au développement des techniques d'ingénierie moléculaire.

Un autre avantage des matériaux organiques est que leurs propriétés optiques telles l'absorption, l'émission ou bien encore l'indice de réfraction, peuvent être exploitées et contrôlées grâce aux progrès accomplis dans le domaine de l'ingénierie moléculaire.

Parmi les matériaux organiques, les polymères à base de colorants azoïques s'avèrent être des composés intéressants en ce qui concerne l'ingénierie des matériaux basée sur différents types d'interactions laser-matière. Il est maintenant bien établi que suite à une excitation par une longueur d'onde comprise dans leur bande d'absorption, les molécules azoïques opèrent en même temps que des cycles successifs d'isomérisation Trans-Cis-Trans, une réorientation au sein de la matrice polymère.

Plus récemment, il a été mis en évidence que l'irradiation de films minces de polymères azoïques par une figure d'interférences conduisait à une modification topographique contrôlée et réversible de la surface du film, résultant en un réseau de surface, les maximums d'amplitude correspondant aux minimums d'intensités du profil d'interférences. Les différentes expériences de microscopie optique et de microscopie à force atomique ont démontré que la formation de ces réseaux d'amplitude est liée à une migration de matière des zones de fortes intensités vers les zones de faibles intensités, des mouvements moléculaires photoinduits permettant d'induire un déplacement de matière au sein de la matrice polymère. Cette technique de structuration possède l'avantage d'être peu coûteuse et simple d'utilisation, mais ne permet cependant que l'obtention de réseaux à une dimension, la réalisation de réseaux de mailles plus complexes, hexagonales par exemple, se révélant très délicate à mettre en œuvre expérimentalement car nécessitant la réalisation de figures d'interférences plus complexes (à trois faisceaux notamment).

Dans le but d'optimiser les effets de ces structures photoinduites dans des dispositifs en vue d'applications photoniques, il est cependant nécessaire d'arriver à comprendre et contrôler les processus de migration moléculaire responsables de la migration de matière observée.

Aujourd'hui, bien que plusieurs modèles aient été développés, aucun d'entre eux ne permet d'expliquer la totalité des observations expérimentales, et une meilleure compréhension des paramètres clefs gouvernant ces processus moléculaires est dorénavant nécessaire.

C'est dans cette thématique que s'inscrit le travail réalisé durant ces trois années de doctorat: mettre en œuvre une nouvelle technique tout optique originale de micro structuration de films minces polymères, mais aussi comprendre et contrôler les processus de migration moléculaire photoinduits responsables de la création de ces structures organisées optiquement. En effet, en ce domaine en pleine croissance des nanotechnologies, le contrôle de tels « moteurs moléculaires » apparaît particulièrement intéressant en vue d'une micro structuration optique des matériaux.

Le premier chapitre de ce manuscrit représente un état de l'art des différentes techniques actuelles de micro et nano-structuration que sont la lithographie optique et électronique ainsi que des méthodes non lithographiques plus récentes et basées sur le contact physique.

Une seconde partie est principalement consacrée à une synthèse des études menées concernant la formation de réseaux de surface dans les polymères azoïques. Les différents résultats expérimentaux obtenus au laboratoire sont présentés et comparés à ceux des différentes autres équipes ayant travaillé sur cette méthode découverte il y a maintenant huit

ans. Les différents modèles conduisant à la compréhension de ce processus de structuration sont aussi détaillés.

Toujours dans ce chapitre, sont présentés les résultats obtenus par différents groupes de recherche sur la structuration de polymères azoïques à l'aide du champ proche optique. Cette application très récente de la microscopie optique en champ proche permet notamment de structurer le matériau avec des résolutions de quelques dizaines nanomètres.

Au cours de ce travail de thèse, nous avons observé pour la première fois que sous certaines conditions, l'irradiation en incidence normale d'un film polymère azoïque par un faisceau laser uniforme dont la longueur d'onde est comprise dans la bande d'absorption de ce dernier, pouvait conduire à la création de structures organisées de façon hexagonales à la surface du film polymère, structures dont les périodes sont de l'ordre de la longueur d'onde d'irradiation. Le troisième chapitre de ce manuscrit est ainsi consacré à l'étude de ce nouveau processus original de structuration hexagonale photoinduite, technique possédant les avantages d'être rapide, peu coûteuse, ainsi que simple de mise en œuvre. L'influence de divers paramètres expérimentaux parmi lesquels la polarisation du faisceau d'écriture ou bien encore la puissance d'irradiation y est étudiée.

Dans la littérature, on trouve divers exemples de systèmes où il est possible d'observer la création de structures hexagonales périodiques mais aussi d'autres motifs réguliers. En particulier, les fluides, où les phénomènes de convection peuvent donner lieu aux instabilités de Rayleigh-Bénard et Bénard-Marangoni, ou bien encore les systèmes optiques non linéaires telles les valves optiques, permettent d'observer sous certaines conditions, la construction de structures hexagonales. Ainsi, nous avons observé que les structures hexagonales induites dans notre cas possédaient quelques caractéristiques similaires avec différents modèles numériques ou résultats expérimentaux observés.

Ce troisième chapitre est donc aussi consacré à une comparaison des résultats expérimentaux obtenus dans notre cas avec différents processus de structuration photo-assistés déjà proposés et dont les origines physiques sont clairement établies, ceci afin de déterminer les paramètres clefs gouvernant la création de ces structures hexagonales en même temps que leurs origines.

Le quatrième chapitre fait la synthèse des différentes expériences réalisées en vue d'évaluer la validité d'effets dits de « feedback optique » tels que ceux observés dans des systèmes de valves optiques mettant en œuvre des cristaux liquides. Ces expériences ne se sont cependant pas révélées totalement concluantes et nous proposons en fin de chapitre une explication originale de l'origine de ce processus complexe de structuration hexagonal photo-induit sur des films minces de polymères azoïques.

Enfin, le dernier chapitre de cette thèse est consacré à l'utilisation de ces structures hexagonales dans des dispositifs photoniques et plus particulièrement les diodes électroluminescentes organiques, ceci afin de mieux pouvoir gérer leur émission lumineuse.

En effet, dans de tels dispositifs, seule une infime partie de la lumière, de l'ordre de 20%, est émise hors du plan et donc visible par l'utilisateur, le reste étant perdu par guidage dans les différentes couches constituant la diode.

Il a récemment été démontré expérimentalement qu'en modulant par un réseau de surface à une dimension une diode électroluminescente, il était possible d'augmenter (de 10%) la quantité d'énergie émise par cette dernière, ceci par rapport à une diode non modulée. Le réseau permet en effet une meilleure extraction de la lumière émise à l'intérieur de la couche électroluminescente, cette extraction étant produite par diffraction de Bragg sur le réseau des ondes guidées dans la structure de la diode.

Les résultats obtenus lors du pompage optique de diodes modulées avec des structures hexagonales à deux dimensions y sont présentés, ainsi qu'une comparaison avec les résultats obtenus d'une part dans le cas d'une diode modulée par un réseau à une dimension, et d'autre part dans le cas d'un dispositif non modulé.

Chapitre I

Micro et nanostructuration de matériaux

Chapitre I : Micro et nanostructuration de matériaux

1.	Différentes technologies de structuration.....	17
1.1.	Photolithographie et lithographie électronique	19
1.1.1.	Photolithographie classique (à un photon)	19
1.1.2.	Photopolymérisation à deux photons	23
1.1.3.	Utilisation de particules chargées.....	24
1.1.4.	Conclusions	26
1.2.	Méthodes non lithographiques basées sur le contact physique	27
1.2.1.	Réplication à l'aide d'un moule	28
1.2.2.	Gravure à l'aide d'un tampon.....	29
1.2.3.	Reproduction par microcontact	30
1.2.4.	Structuration utilisant un liquide	32
1.2.5.	Conclusion.....	36
	Bibliographie	39

Depuis de nombreuses années déjà, il peut être observé à travers les technologies de la communication et de l'information, une augmentation des fonctions disponibles sur les divers produits parallèlement à une réduction en taille de ces derniers.

Des domaines tels la vidéo, l'informatique ou bien encore la téléphonie sont plus particulièrement touchés par ces changements dus à une miniaturisation de divers composants élémentaires parmi lesquels les puces et les transistors.

Ces avancées ont pu être possible grâce aux travaux consentis dans les laboratoires de recherche, où durant ces dernières années, un effort de plus en plus important a été porté à la fois sur la mise en œuvre de nouvelles techniques de micro et nanostructuration, ainsi que sur le développement de nouveaux matériaux.

Par exemple, l'augmentation croissante de la puissance des processeurs d'ordinateurs est due à une augmentation de la densité de transistors par puces, rendue possible par une taille de transistor de plus en plus petite.

La possibilité de pouvoir réaliser des éléments actifs de taille de plus en plus réduite nécessite de parvenir à structurer différentes sortes de matériaux à des échelles micro et nanométriques.

Ce premier chapitre fait la synthèse des principales méthodes de micro et nanostructuration développées jusqu'à ce jour. Une première partie est consacrée à la lithographie optique (photolithographie) et électronique, technologies les plus utilisées pour la création de microstructures. En effet, ces deux techniques possèdent l'influence la plus dominante de par leur rôle prépondérant dans la réalisation de circuits intégrés pour l'industrie des semiconducteurs. Plusieurs techniques de photolithographie, ainsi que différentes méthodes de lithographie électronique sont décrites dans cette première partie.

Dans une seconde partie, différentes méthodes de microstructuration non photolithographiques basées sur la reproduction de masques par un contact physique sont présentées.

1. Différentes technologies de structuration

La fabrication de microstructures peut être divisée en deux parties différentes : l'écriture et la reproduction, toutes deux reliées à l'idée de masque: c'est-à-dire une structure comportant le motif devant être reproduit en de multiples copies. La réalisation de masques est généralement effectuée à l'aide de faisceaux focalisés d'ions ou d'électrons. La reproduction représente, elle, un processus qui consiste à transférer sur un matériau l'information codée sur le masque, ceci en une seule étape, de façon rapide, non coûteuse, et avec une grande précision dans la copie des motifs initiaux.

Parmi les nombreuses techniques de reproduction, la photolithographie représente aujourd'hui celle ayant été développée sous le plus de formes différentes, celles-ci partageant toutes le même principe opérationnel: l'exposition d'un matériau photosensible (généralement une résine polymère) à une radiation électromagnétique (un faisceau de photons) dont la longueur d'onde peut aller de l'ultra-violet (UV) aux rayons X, ceci à travers un masque comportant le motif à inscrire. Le schéma ci-dessous illustre le principe de cette technique :

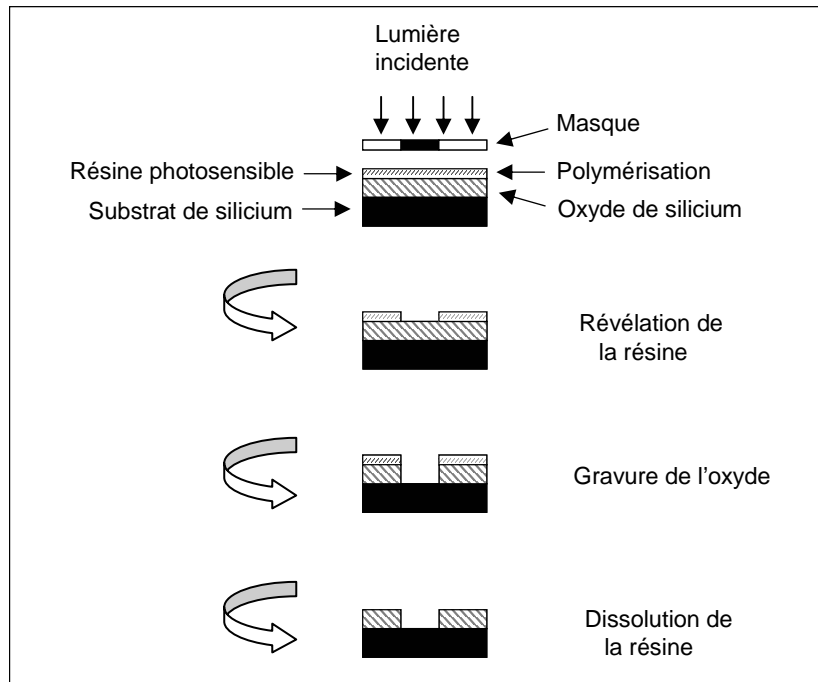


Figure I-1 : Principe de la photolithographie^[1]

L'interaction particules-matière va induire une modification chimique de la structure moléculaire de la résine (la polymérisation), déposée préalablement sur une fine couche d'oxyde de silicium. La résine est ensuite développée/réglée : suivant le type de résine utilisé (positif ou négatif), les zones exposées ou non exposées à la lumière se dissolvent à l'aide d'un solvant. Dans le cas présenté, la résine est le négatif du motif du masque : la résine est dite dans ce cas négative. Après rinçage, une « cuisson » durcit la résine qui peut alors résister aux attaquants chimiques tels que l'acide fluorhydrique (HF).

Puis l'oxyde est gravé par le HF qui attaque la couche d'oxyde non protégée par la résine. La résine est ensuite retirée de la surface par un solvant chimique puissant tel que l'acétone. Dans certains cas, il faudra utiliser des techniques encore plus efficaces telles que la gravure par plasma d'oxygène. Ces différentes étapes laissent finalement apparaître un matériau structuré, positif ou négatif du masque original selon le type de résine utilisée.

Les résines utilisées sont des composés organiques, généralement des polymères thermoplastiques, dont la solubilité est affectée par un rayonnement électromagnétique. Il existe deux types de résines :

- Les résines « négatives » pour lesquelles le rayonnement entraîne une polymérisation des zones exposées, conférant ainsi à ces dernières une tenue particulière au solvant de révélation alors que les parties non insolées sont dissoutes dans ce solvant
- Les résines « positives » pour lesquelles le rayonnement entraîne une rupture des chaînes moléculaires, conduisant à une solubilité plus importante des zones exposées au solvant.

^[1] www.ph.gla.ac.uk/detector_group/web-3D/litho_fr.html

L'écriture des motifs peut aussi être réalisée en utilisant un faisceau d'électrons ou d'ions à la place de photons, le faisceau dessinant alors directement les motifs dans la résine photosensible, à l'instar d'un stylo. Dans ce cas, aucun masque n'est utilisé.

Afin d'étudier plus précisément différentes techniques de structuration, celles-ci vont être regroupées en fonction du type de méthode utilisée lors de la phase d'inscription des motifs. Ainsi, vont être distinguées d'une part les méthodes lithographiques utilisant des photons ou des particules, et d'autre part des méthodes dites non photolithographiques, où la reproduction du motif initial est réalisée par contact physique (gravure par moulure...).

1.1. Photolithographie et lithographie électronique

1.1.1. Photolithographie classique (à un photon) ^[2]

La photolithographie est un procédé traditionnellement réalisé selon deux méthodes différentes, la reproduction par contact ou par projection. Dans le premier cas, le masque est en contact physique, ou tout du moins très proche, du film de résine. La taille minimale des motifs pouvant être obtenus par cette technique est alors déterminée par la diffraction qui intervient lorsque la lumière passe à travers l'espace d'air entre le masque et la résine, et peut être augmentée en diminuant cet espace ou bien en réduisant l'épaisseur du film de résine. Plusieurs techniques sont apparues dans le but de réduire cet espace d'air, basées sur le développement de masques rigides pouvant être mis en contact avec la résine, ceci en appliquant une force extérieure. Bien que ces méthodes aient permis de réduire la taille des structures pouvant être enregistrées, elles possèdent néanmoins plusieurs inconvénients, parmi lesquels le fait de pouvoir endommager le masque ainsi que la résine durant les phases de contact et d'adhésion. De plus, la diffraction de la lumière par les bords des motifs conduit à une modification du profil de la distribution d'intensité lumineuse par rapport au profil d'amplitude des structures du masque, entraînant une reproduction non parfaite de ces dernières.

Le principe de la photolithographie par contact est représenté sur la figure ci-dessous :

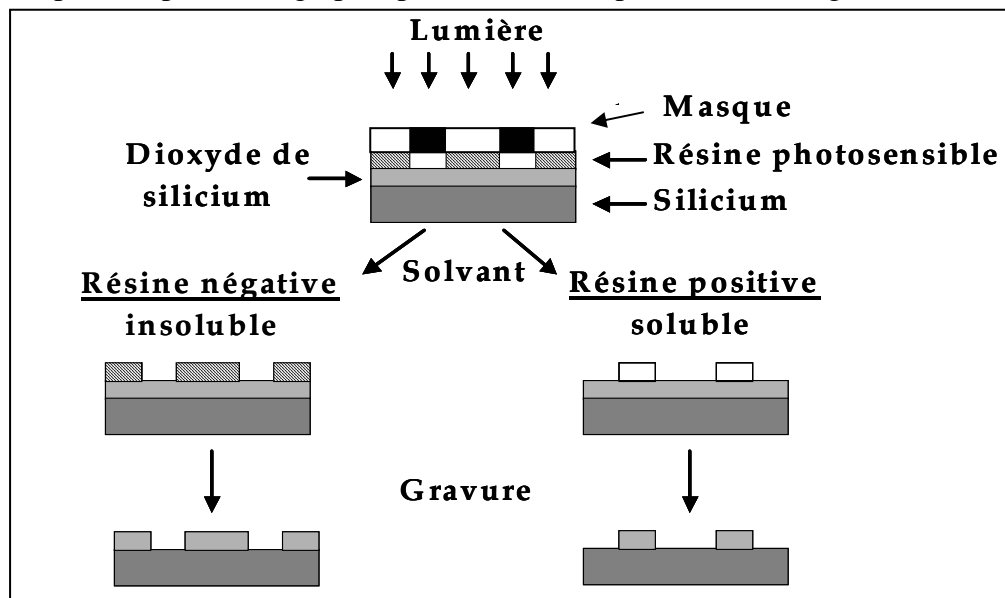


Figure I-2 : Principe de la photolithographie par contact

^[2] Y. Xia, J. A. Rogers, K. E. Paul, G. M. Whitesides, Unconventional methods for fabricating and patterning nanostructures, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 1823

Une approche différente consiste à utiliser non plus des masques rigides, mais des masques réalisés à partir de matériaux organiques. En effet, ces masques permettent en plus d'un contact non destructif, un contact au niveau atomique avec les couches de résines, supprimant ainsi l'espace d'air entre les deux éléments. De plus, ces masques peuvent être appliqués à des surfaces incurvées. Grâce à cette technique, des lignes de largeur 50nm ont pu être obtenues^[3]. Cette résolution est environ cinq fois inférieure à la longueur d'onde utilisée pour irradier la résine photosensible, et dépasse largement la limite de diffraction dans l'air. Cette méthode paraît donc intéressante en vue de structurer à des échelles nanométriques, et la réduction de paramètres tels la longueur d'onde d'irradiation, l'épaisseur de la résine, ou bien encore l'utilisation de résines plus sensibles devraient permettre de pouvoir encore diminuer la taille des motifs inscriptibles.

La technique de photolithographie par projection quant à elle, utilise un système de lentilles placées entre le masque et la résine à insoler. Par cette méthode, les motifs inscrits sur la résine peuvent être beaucoup plus petits que sur le masque et le contact avec l'échantillon est évité.

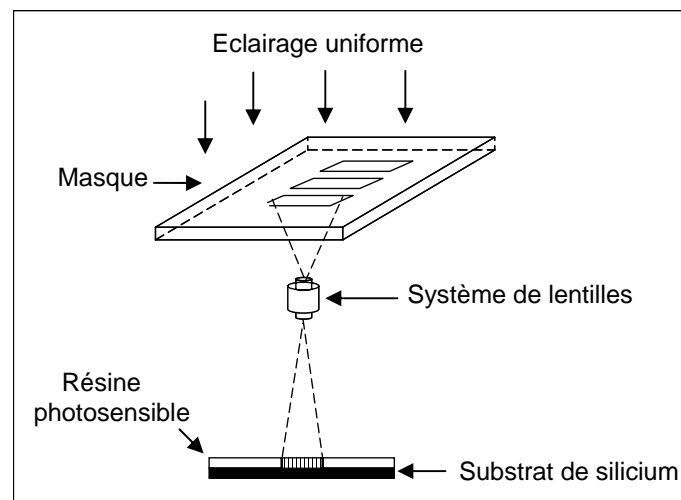


Figure I-3 : Principe de la photolithographie par projection

La résolution théorique R du système de lentille servant à imager les motifs du masque sur la résine est limitée par la limite de diffraction de Rayleigh donnée par la formule suivante :

$$R \propto \frac{\lambda}{O.N.}$$

ou λ est la longueur d'onde d'irradiation et O.N. l'ouverture numérique du système de lentilles. L'ouverture numérique ne pouvant difficilement dépasser l'unité, il apparaît donc évident que l'amélioration de la résolution des motifs passe par une diminution de la longueur d'onde d'insolation. Ainsi, des structures d'une taille de 250nm sont actuellement réalisées à l'aide de la raie à 248nm d'un laser KrF et des motifs de tailles inférieures à 150nm peuvent être obtenus grâce aux lasers excimères et leur raie à 193nm.

^[3] J. Aizenberg, J. A. Rogers, K. E. Paul, G. M. Whitesides, Imaging profiles of light intensity in the near field: applications to phase-shift photolithography, *Appl. Opt.*, **1998**, 37, 2145

La seconde grandeur importante est la profondeur de champ (P.C.), qui représente la profondeur sur laquelle l'image du masque est fidèlement reproduite :

$$P.C. \propto \frac{0.5\lambda}{O.N.^2}$$

où λ est la longueur d'onde d'irradiation et O.N. l'ouverture numérique définie précédemment. En effet, si la résine est placée à une distance trop grande du plan où est imagé le motif à reproduire (donc pour des distances supérieures à la profondeur de champ), il peut être observé de la distorsion ou bien encore un flou dans le motif reconstruit. Ainsi, le plan focal de l'image projetée du masque doit tomber dans l'épaisseur du film de résine. En pratique, il est intéressant d'avoir une profondeur de champs de l'ordre du micron afin de ne pas être sensible aux légères variations d'épaisseur de la résine ou bien encore à la position de la surface du substrat.

Un exemple de technique de structuration mettant en œuvre cette technique de projection est la photolithographie par projection utilisant des micro-sphères comme lentilles ^[4-5]. Le schéma ci-dessous illustre cette technique :

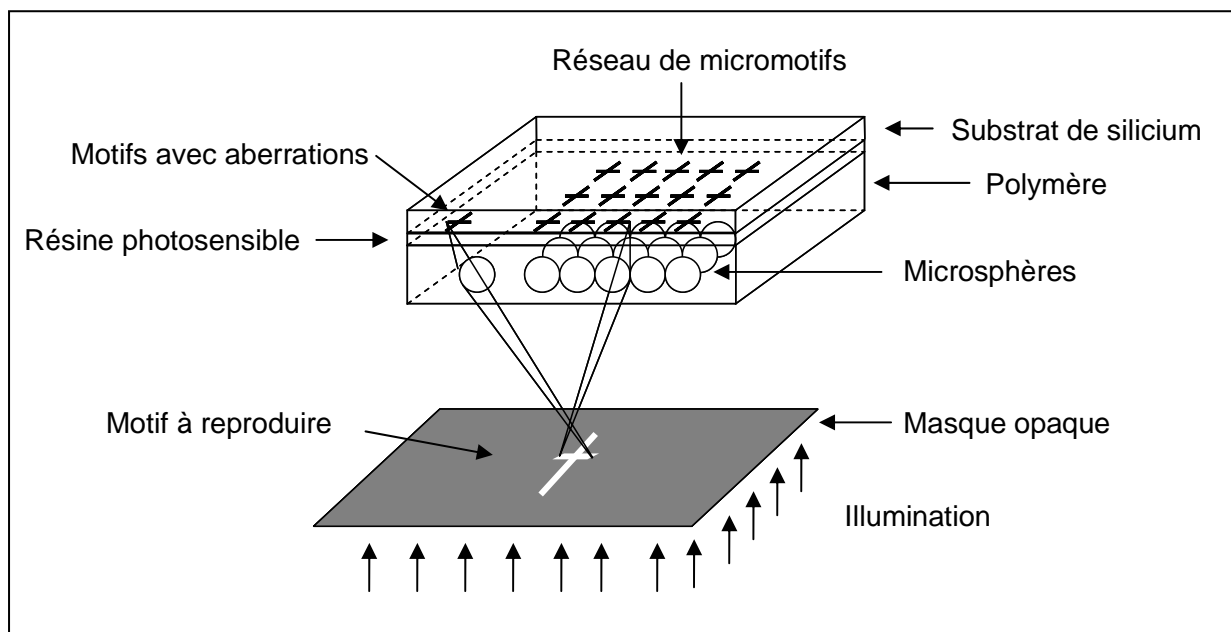


Figure I-4 : Principe de la photolithographie par projection utilisant des microsphères

Un réseau de micro-sphères est ancré dans un polymère. Une couche de résine photosensible est ensuite déposée à la surface du polymère, à une distance égale à la focale des sphères. Le motif à reproduire est ensuite placé au dessus d'une source de lumière uniforme (le motif est transparent par rapport au reste du masque opaque, cela afin de laisser passer la lumière seulement au niveau de la structure devant être reproduite), et à une certaine distance, pouvant

^[4] M. H. Wu, G. M. Whitesides, Fabrication of two dimensional micropatterns using microspheres as lenses for projection photolithography, *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, 78, 2273

^[5] M. H. Wu, G. M. Whitesides, Fabrication of diffractive and micro-optical elements using microlens projection lithography, *Adv. Mat.*, **2002**, 14, 20, 1502

être variée, du système de micro-sphères. Ces dernières ont alors pour fonction d'imager le motif présent sur le masque à la surface de la résine photosensible. Cette technique est proche de la photolithographie par projection, mais diffère dans le fait que la sphère accomplissant la réduction de taille du motif à reproduire est positionnée dans le volume de la résine photosensible.

Un des inconvénients de cette méthode est qu'il n'est possible de reproduire que des motifs répétitifs simples. De plus, les microstructures produites en périphérie de la zone imagée par les micro-sphères sont générées par une illumination oblique, et leur résolution est réduite du fait de l'aberration des lentilles, le motif reproduit étant alors déformé par rapport à l'original. La résolution des microstructures est plus élevée dans la partie imagée centrale et décroît lorsque on se rapproche de la zone périphérique, conduisant à une résolution non uniforme sur toute la zone illuminée. Malgré cela, il est possible grâce à cette technique de produire différents types de structures tels des microlentilles de Fresnel ou bien encore, comme représentés sur la figure ci dessous, des motifs de forme hexagonale ^[3].

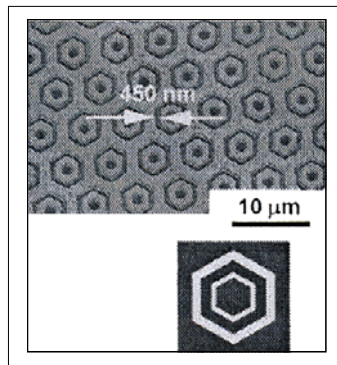


Figure I-5 : Image obtenue au microscope électronique d'un réseau de diffraction fabriqué par photolithographie par projection en utilisant des micro-sphères de diamètre 6µm. Le motif du masque est indiqué en dessous de l'image.

Afin d'augmenter la résolution des motifs pouvant être inscrits en photolithographie - les usines de production de puces atteignent au mieux 120nm avec des lasers travaillant à une longueur d'onde de 248nm - de nouvelles sources de lumière possédant des longueurs d'ondes plus courtes que celle utilisées actuellement ont été développées.

Parmi celles-ci, la lithographie à 157nm représente une technique prometteuse dans le but d'inscrire des motifs de taille inférieures à 70nm et beaucoup d'efforts sont actuellement portés sur l'amélioration des divers composants nécessaires à cette technique, tels par exemple le type de matériau à utiliser pour réaliser le masque ou bien encore, comme pour la lithographie à rayons X, le développement de lentilles ayant de plus grandes ouvertures numériques.

D'autres recherches concernent le développement de nouvelles sources de lumières avec des longueurs d'ondes encore plus faibles que celles précédemment citées. Parmi celles-ci, citons le projet de réalisation du premier démonstrateur de lithographie utilisant une longueur d'onde de 13nm ^[6], et visant l'obtention d'une résolution de 50nm, soit un trait de gravure 2.5 fois plus fin que les 130nm actuellement obtenus.

La photolithographie par rayons X représente aujourd'hui la technique en cours de développement la mieux positionnée afin de remplacer la lithographie optique. En effet, de par ses longueurs d'ondes pouvant atteindre le nanomètre, cette technique de photolithographie

^[6] CEA Technologies, n°56, mai-juin 2001

permet d'imprimer des motifs de tailles 70nm et plus petits encore. Cependant, pour ce faire, des masques de haute résolution ainsi que des résines de sensibilité et résolution élevées sont nécessaires, et bien que l'inscription de motifs atteignant une résolution de l'ordre de 30nm puisse être réalisée, peu d'optiques sont encore appropriées à la projection ou la réduction de l'image du masque.

Peu de matériaux sont transparents aux longueurs d'ondes inférieures à 200nm, et les très faibles longueurs d'ondes telles celles de l'extrême ultra-violet (EUV) comprises entre 40 et 100nm ou bien encore les rayons X mous dont les longueurs d'ondes sont inférieures à 40nm, sont généralement fortement absorbées par les matériaux traditionnellement employés en photolithographie, ce qui limite l'épaisseur de gravure. L'utilisation de ces sources de lumière passe donc par le développement d'une nouvelle chimie capable de produire des résines photosensibles permettant de s'affranchir de l'opacité des matériaux à ces courtes longueurs d'ondes ^[7].

Dans le but d'étendre les méthodes de photolithographie à des résolutions inférieures à 100nm, il devient donc nécessaire à la fois de développer les outils capables de collecter et de transporter de tels rayonnements de longueur d'onde inférieur à 100nm, mais aussi de créer des matériaux possédant de nouvelles propriétés. Par exemple les résines possédant des propriétés non linéaires et basées sur l'absorption à deux photons, spécialement conçues dans le but d'initier plus efficacement la polymérisation à deux photons, peuvent être utilisées pour augmenter la résolution et permettre la réalisation de micro-motifs à trois dimensions.

1.1.2. Photopolymérisation à deux photons

L'absorption à deux photons est un phénomène d'optique non linéaire ayant lieu dans tout matériau, dès lors que les niveaux d'irradiation sont suffisamment élevés pour que l'énergie combinée de deux photons permette la transition entre l'état fondamental et un état excité des molécules photosensibles.

L'intérêt du phénomène d'absorption à deux photons réside dans le fait qu'il dépend du carré de l'intensité lumineuse incidente, ce qui permet de confiner l'excitation dans un volume très petit (de l'ordre de λ^3 où λ est la longueur d'onde d'irradiation) autour du point focal, sous forte focalisation du faisceau laser. Ainsi, la résine photopolymérisable dans l'Ultra Violet (UV) est solidifiée dans un faible volume autour du point de focalisation.

Cette technique a permis entre autre la réalisation de microcanaux^[8], de structures à bandes interdites photoniques^[9], ou bien encore de mémoires optiques^[10]. Deux exemples de structures en trois dimensions obtenus par la technique de photopolymérisation à deux photons sont représentés ci-dessous^[11,12] :

^[7] E. Reichmanis, O. Nalamasu, F. M. Houlihan, T. I. Wallow, A. G. Timko, R. Cirelli, G. Dabbagh, R. S. Hutton, A. E. Novembre, B. W. Smith, Resist design concepts for 193nm lithography: opportunities for innovation and invention, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **1997**, B15, 2528

^[8] W. Zhou, S. M. Kuebler, K. L. Braun, T. Yu, J. K. Cammack, C. K. Ober, J. W. Perry, S. R. Marder, An efficient two-photon generated photoacid applied to positive-tone 3D microfabrication, *Nature*, **2002**, 296, 1106

^[9] H. B. Sun, S. Matsuo, H. Misawa, three dimensional photonic crystal structures achieved with two photon-absorption photopolymerization of resin, *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, 74, 6, 786

^[10] B. H. Cumpston, S. P. Ananthavel, S. Barlow, D. L. Dyer, J. E. Ehrlich, L. L. Erskine, A. A. Heikal, S. M. Kuebler, I. Y. S. Lee, D. Maughon, J. Qin, H. Röckel, M. Rumi, X. L. Wu, S. R. Marder, J. W. Perry, *Nature*, **1999**, 398, 51

^[11] S. Kawata, H. B. Sun, T. Tanaka, K. Takada, Finer features for functional microdevices, *Nature*, **2001**, 412, 697

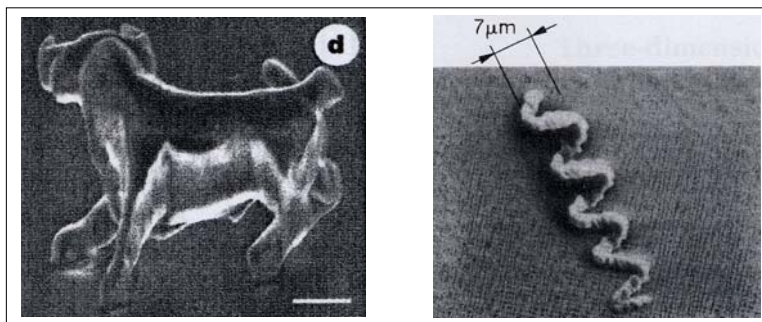


Figure I-6 : Structures en trois dimensions obtenues par photopolymérisation à deux photons : Un taureau de hauteur $10\mu\text{m}$ et de largeur $7\mu\text{m}$ ^[10] et une hélice^[11] de largeur $7\mu\text{m}$.

Un des problèmes rencontré lors de l'utilisation de cette technique est la faible sensibilité des résines UV commerciales à une excitation à deux photons du fait de leur faible section efficace d'absorption à deux photons. Ceci a pour effet de rendre ces résines uniquement structurables par de longs temps d'irradiation et de hautes intensités, avec pour conséquence la possibilité d'endommager la structure créée. De plus, cela impose l'utilisation de lasers intenses à impulsions femtosecondes, ce qui rend la technique très onéreuse.

Dans le but de résoudre cet inconvénient, une des méthodes est de développer des molécules organiques capables d'initier plus efficacement la polymérisation à deux photons, et possédant une section efficace d'absorption à deux photons élevée^[13]. Ceci permettrait d'augmenter la sensibilité des résines et donc de pouvoir utiliser des lasers beaucoup moins puissants, rendant la technique plus accessible en vue d'un développement industriel.

Par rapport aux techniques photolithographiques classiques développées précédemment, la technique de structuration par photopolymérisation à deux photons possède l'avantage de pouvoir structurer la matière en trois dimensions, avec des résolutions inférieures à 200nm , et avec des moyens optiques moins onéreux que par le passé du fait des progrès réalisés dans la mise en forme de nouveaux matériaux.

1.1.3. Utilisation de particules chargées

Dans le but, entre autre, de minimiser les effets de diffraction qui représentent une des limites des techniques de lithographie par projection, d'autres méthodes de structuration de matériaux à des échelles nanométriques se sont développées, parmi lesquelles, celles utilisant des particules énergétiques telles les électrons, ions ou bien encore les atomes électriquement neutres. Un des intérêts de ces méthodes est que les longueurs d'onde de De Broglie de ces particules sont très petites ($< 0.1\text{nm}$) de sorte que les effets de diffraction sont minimisés.

Le principe de la technique de lithographie par faisceau d'électrons est le suivant : un faisceau d'électrons focalisé vient dessiner le motif désiré à la surface d'une résine polymère, comme par exemple du poly(méthyl méthacrylate) (PMMA). L'interaction de ce faisceau avec la résine a pour effet de modifier localement la solubilité de cette dernière. Dans le cas du PMMA par exemple, les électrons vont induire une rupture dans la chaîne polymère ainsi que

^[12] S. Maruo, O. Nakamura, S. Kawata, Three dimensional microfabrication with two photon absorbed photopolymerization, *Opt. Lett.*, **1997**, 22, 2, 132

^[13] I. Wang, M. Bouriau, P. L. Baldeck, C. Martineau, C. Andraud, Three dimensional microfabrication by two photon initiated polymerization with a low cost microlaser, *Opt. Lett.*, **2002**, 27, 15, 1348

la formation de micropores, rendant le matériau soluble dans un solvant propre à chaque résine utilisée.

La résolution de la lithographie par faisceaux d'électrons est principalement déterminée par la diffusion des électrons primaires et secondaires dans la résine et le substrat mais l'utilisation de substrats sous formes de fines membranes (10-100nm) a permis de minimiser ce phénomène de diffusion et d'obtenir des structures d'une taille inférieure à la dizaine de nanomètres^[14].

La fabrication de structures comme des cristaux photoniques^[15] ou des dispositifs pour des applications en électronique moléculaire ainsi qu'en biophysique^[16] et plus particulièrement l'utilisation de ces nanostructures pour le dépôt et manipulation de molécules organiques a ainsi pu être réalisée grâce à l'utilisation de faisceaux d'électrons. Une autre méthode d'inscription de nanomotifs est d'associer la lithographie par faisceaux d'électrons à un système de projection. En effet, cela permet de profiter des caractéristiques du faisceau d'électrons afin de produire un masque dont la résolution des motifs est inférieure à 100nm, mais aussi d'utiliser des optiques de projection permettant de reproduire les motifs du masque avec des tailles caractéristiques inférieures à celles présentes sur le masque.

Un des avantages de cette technique de lithographie par faisceaux d'électrons est que l'association des courtes longueurs d'ondes de De Broglie utilisées avec les hautes énergies des faisceaux d'électrons (par exemple 5.10^{-3} nm pour 50keV) permet d'obtenir une très haute résolution. Par exemple, une résolution de 20nm a pu être atteinte il y a maintenant plus de vingt ans^[17], ce qui excède largement les 50nm attendus aux alentours de 2010 par des méthodes photolithographiques.

Cependant, un des inconvénients majeurs de ces méthodes utilisant des électrons est la faible rapidité de fabrication des motifs ce qui rend ces dernières non appropriées à la fabrication en grande quantité de micro-structures et les handicapent donc en vue d'une utilisation industrielle.

Une autre technique attractive utilisée pour l'inscription de nanostructures est la lithographie par faisceaux d'ions focalisés (FIB), technique possédant notamment l'avantage, par rapport à la technique citée précédemment, d'avoir une diffusion d'ions dans la résine négligeable ainsi qu'une très faible rétrodiffusion provenant du substrat. Cette technique, commercialisée dans les années quatre vingt, a été jusqu'ici principalement utilisée dans l'industrie des semi-conducteurs afin de modifier les circuits^[18], mais est de plus en plus utilisée en lithographie, d'une façon similaire à la technique utilisant un faisceau d'électrons.

Des structures possédant des tailles de l'ordre de 7nm dans du PMMA^[19] ont ainsi pu être enregistrées. Ces résultats sont à comparer aux lignes de largeur comprise entre 10 et 20nm

^[14] W. Chen, H. Ahmed, Fabrication of sub-10 nm structures by lift-off and by etching after electron-beam exposure of poly(methylmethacrylate) resist on solid substrates, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **1993**, B11 (6), 25219

^[15] C. C. Cheng, A. Scherer, Fabrication of photonic band-gap crystals, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **1995**, B13 (6), 2696

^[16] E. Di Fabrizio, L. Grella, M. Baciocchi, M. Gentili, C. Ascoli, B. Cappella, C. Frediani, P. Morales, Nanometer biodevice fabrication by electron beam lithography, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **1997**, B15 (6), 2892

^[17] A. N. Broers, W. W. Molzen, J. J. Cuomo, N. D. Wittels, Electron-beam fabrication of 80-Angströms metal structures, *Appl. Phys. Lett.*, **1976**, 29, 9, 596

^[18] J. M. Poate, K. Saadatmand, Ion beam technologies in the semiconductor world, *Rev. Sci. Ins.*, **2002**, 73, 868

^[19] R.L. Kubena, J.W. Ward, F.P. Stratton, R.J. Royce, G. M. Alkinson, A low magnification focused ion beam system with 8nm spot size, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **1991**, B9, 3079

fabriquées par lithographie à faisceaux d'électrons^[20] ainsi qu'aux lignes de 15 à 30nm de largeur fabriquées en utilisant la photolithographie par rayons X^[21].

Un faisceau d'ions focalisés peut non seulement être utilisé pour graver mais aussi pour déposer de la matière et il a récemment été démontré qu'il était possible de fabriquer des sondes nanomagnétiques^[22] grâce à cette technique beaucoup moins sensible aux propriétés magnétiques du matériau que ne peut l'être le faisceau d'électrons.

1.1.4. Conclusions

La photolithographie est actuellement la technologie la plus utilisée comme moyen de structuration à des échelles micro et nanométriques, notamment pour la création de dispositifs micro-électroniques. Cependant, malgré l'attrait suscité par les progrès réalisés dans le développement de nouvelles sources de photons possédant des longueurs d'ondes de plus en plus courtes, les différentes méthodes de lithographie par projection possèdent encore de nombreux désavantages, notamment celui de ne pouvoir être appliqué à des surfaces non planes. La taille des motifs pouvant être produits par ces techniques est limitée par la diffraction optique et les radiations de hautes énergies requises pour inscrire des motifs de plus en plus petits et notamment inférieurs à 100nm, nécessitent des technologies complexes impliquant un coût financier élevé.

Parallèlement, de nouveaux matériaux doivent être développés. Il est en effet nécessaire de pouvoir fabriquer de nouvelles optiques et masques adaptés aux différents types de rayonnement utilisés, ainsi que des résines pouvant y être sensibles. Par exemple, les techniques impliquant des rayons X ou bien des longueurs d'ondes appartenant à l'extrême UV nécessitent le développement d'optiques de réflexion. Un des inconvénients de ces techniques est de ne pouvoir générer des structures à trois dimensions.

Grâce aux progrès réalisés dans la compréhension des phénomènes non linéaires de photopolymérisation ainsi que dans la mise au point de nouvelles résines aux propriétés optimisées, couplés à l'utilisation de lasers de hautes puissances, la fabrication de microstructures en trois dimensions a cependant été rendue possible par le processus de photopolymérisation par absorption à deux photons. Des structures tri-dimensionnelles de tous types sont actuellement fabriquées et permettent entre autre la création de cristaux photoniques, de guides d'onde optiques, ou bien encore de micromachines. Contrairement aux techniques de photolithographies conventionnelles, ces réalisations sont encore en phase de développement en laboratoires de recherches du fait de leur récente découverte.

Parallèlement à ces différentes techniques utilisant des photons se sont aussi développées des techniques telles la lithographie par faisceaux d'électrons ou d'ions, permettant d'inscrire des motifs de taille de quelques dizaines de nanomètre.

Un des principaux inconvénient de ces techniques est la lenteur de la procédure d'inscription, la réalisation de motifs sur un substrat de 4 pouces ($\approx 10\text{cm}$) étant d'environ une heure, ce qui les rend non utilisables pour la production en masse de nanostructures. Cependant, un des moyens afin d'augmenter leur rapidité est d'utiliser des optiques de projection afin d'exposer

^[20] W. Chen, H. Ahmed, Fabrication of sub-10nm structures by lift-off and by etching after electron-beam exposure of poly(methylmethacrylate) resist on solid substrates, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **1993**, B11, 2519

^[21] G. Simmon, A. M. Haghirigosnet, J. Bourneix, D. Decanini, Y. Chen, F. Rousseaux, H. Launois, B. Vidal, Sub-20nm X-ray nanolithography using conventional mask technologies on monochromatized synchrotron radiation, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **1997**, B15, 2489

^[22] S. Khizroev, J. A. Bain, D. Litvinov, Fabrication of nanomagnetic probes via focused ion beam etching and deposition, *Nanotechnology*, **2002**, 13, 619

de plus grandes surfaces. En particulier, il a pu être récemment démontré que des structures de taille 80nm peuvent être aisément réalisées en utilisant des systèmes de projection adaptés aux électrons^[23]. Malgré tout, ces techniques tendent à être principalement utilisées pour la production de masques utilisés ensuite en photolithographie ou bien encore pour la production limitée en nombre de dispositifs de tailles inférieures à 100nm, résolutions étant encore difficilement accessibles en photolithographie.

Ces différentes techniques de structuration permettent donc la réalisation de différents types de structures, chaque méthode devant être utilisée en fonction de l'application recherchée. Néanmoins, la photolithographie apparaît aujourd'hui comme la méthode la plus utilisée dans l'industrie de la micro-électronique, de par sa capacité à fabriquer des micro-motifs sur de grandes surfaces, de façon collective, et rapidement, réduisant donc les coûts de revient des différents dispositifs en résultant.

1.2. Méthodes non lithographiques basées sur le contact physique ^[24]

Parallèlement aux différentes méthodes lithographiques optiques et électroniques, se sont développées des méthodes dites non lithographiques, basées dans la plupart des cas sur la réplique de masques par le biais d'un contact physique.

Ces techniques possèdent l'avantage d'un faible investissement financier ainsi que d'une procédure d'utilisation simple : elles peuvent être facilement utilisées dans un environnement de recherche. Elles ne sont pas soumises aux problèmes de transparence optique, offrent l'accès à de nouveaux types de surfaces mais aussi à des structures optiques difficiles à fabriquer par des techniques photolithographiques.

Ces méthodes possèdent toutes les mêmes propriétés d'utiliser un élastomère structuré comme masque ou moule pour ensuite transférer ce motif au substrat, ainsi que d'utiliser des molécules et matériaux organiques flexibles plutôt que les matériaux inorganiques communément utilisés dans la fabrication de systèmes microélectroniques.

Le masque, aussi appelé tampon, représentant le motif à reproduire est l'élément clé de ces techniques de structuration. Il est traditionnellement réalisé de la manière suivante (figure I-7) :

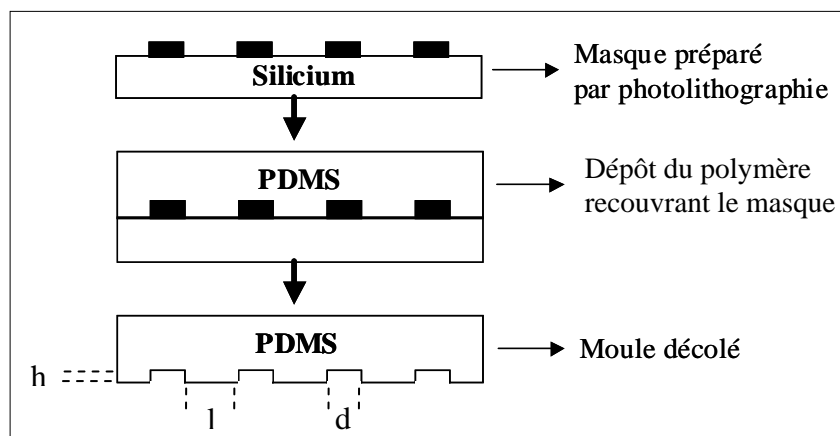


Figure I-7 : Réalisation d'un moule utilisé dans les techniques de réplique par contact

^[23] J. M. Gibson, Reading and writing with electron beams, *Phys. Today*, **1997**, 56

^[24] Y. Xia, G. M. Whitesides, Soft lithography, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 550

Un élastomère est déposé contre un masque rigide possédant le motif désiré, celui-ci ayant été réalisé par des méthodes photolithographiques. Puis, après chauffage et/ou séchage, l'élastomère structuré est ensuite séparé du masque original par voie chimique pour donner forme au tampon final.

Dans la plupart des cas, le polymère utilisé est le poly(diméthylsiloxane) ou PDMS, ceci pour plusieurs raisons : de par ses propriétés d'élastomère, il est assez déformable pour pouvoir épouser des surfaces non planaires à l'échelle micrométrique. Cette même propriété d'élasticité permet aussi de le séparer de structures complexes et fragiles sans les endommager. De plus, le PDMS fournit une surface chimiquement inerte en plus d'une faible énergie de surface: les polymères structurés par la suite n'adhèrent donc pas ou ne réagissent pas avec sa surface.

Il est aussi transparent du visible jusqu'à 300nm, ce qui a permis de l'utiliser en tant que masque pour des techniques de photolithographie utilisant des sources ultra-violettes. Sa rigidité permet de l'utiliser plus d'une centaine de fois en tant que moule pour reproduire des motifs, ceci sans dégradation significative de ses performances. Cependant, le caractère élastomère du PDMS est aussi à l'origine des problèmes rencontrés lors de son utilisation : la gravité, l'adhésion et les forces de capillarité exercent des contraintes pouvant générer des défauts dans les motifs formés. Si le rapport d'aspect des structures est trop grand, les microstructures du masque de PDMS peuvent s'effondrer sous leur propre poids. A l'opposé, si le rapport d'aspect est trop faible, les structures enregistrées sur le PDMS ne sont plus capables de supporter les forces typiques de compression nécessaires lors de l'impression, ce qui conduit à un affaissement des structures et donc à leur mauvaise reproduction.

Il a notamment été démontré que le rapport entre la largeur l du motif à reproduire et sa hauteur h doit être compris entre 0.2 et 2 afin d'assurer une reproduction possédant le moins de défauts possible^[25]. Malgré ces défauts et le développement de nouveaux matériaux, le PDMS reste encore l'élastomère le plus utilisé dans les techniques de reproduction par contact.

Cependant, l'utilisation de ces techniques non lithographiques basées sur le contact est souvent limitée par la disponibilité de masques appropriés qui sont principalement réalisés par des techniques photolithographiques. La fabrication des masques est lente et coûteuse, ce qui limite le développement de telles techniques de structuration et empêche l'utilisation de ces méthodes dans un grand nombre de domaines. Bien que des structures de tailles aussi petites qu'une vingtaine de nanomètres puissent être obtenues par certaines de ces techniques, la résolution moyenne est plutôt de l'ordre de quelques microns et en ce sens est encore inférieure à celle obtenue par les techniques de structuration décrites précédemment.

1.2.1. Réplication à l'aide d'un moule

Le principe de cette technique est le suivant (Figure I-7): un élastomère est moulé contre un masque rigide, ce masque pouvant être réalisé par des techniques photolithographiques. La réplique élastomère est ensuite utilisée comme moule contre lequel de nouvelles copies du masque sont produites sur des matériaux organiques.

La simplicité relative (la réalisation du masque élastomère ainsi que sa duplication demandent une certaine maîtrise afin de ne pas endommager le masque et pouvoir ensuite reproduire ce dernier avec une grande fidélité) et le faible coût de cette procédure la rend donc intéressante en vue de la réalisation de nanostructures : la résolution de cette technique peut atteindre

^[25] E. Delamarche, H. Schmid, H. A. Biebuyck, B. Michel, Stability of molded polydimethylsiloxane microstructures, *Adv. Mat.*, **1997**, 9, 741

quelques nanomètres et la réalisation de réseaux de pas 250nm et d'amplitude 8nm à partir de réseaux de période 250nm et d'amplitude 13nm a été démontrée en utilisant un masque de chrome ^[26]. De plus, contrairement à la photolithographie, il est ici possible de dupliquer des structures à trois dimensions en une seule étape, comme le représente la photo ci-dessous ^[27]. Néanmoins, la résolution moyenne de ces motifs tri-dimensionnels est de l'ordre de plusieurs dizaines de microns, atteignant au mieux quelques microns.

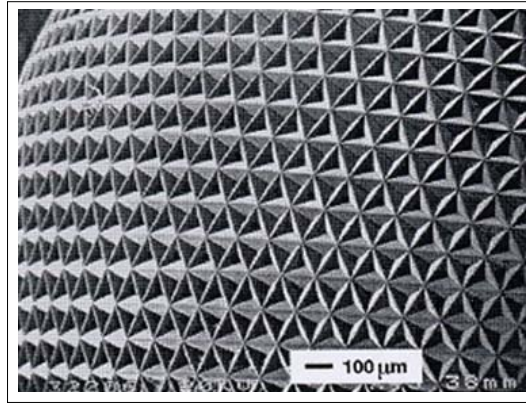


Figure I-8 : Image réalisée en microscopie électronique. Objet en polyuréthane. Les microstructures observables en surface ont été créées par réplique en utilisant un moule étiré de PDMS ^[26].

Cette technique a aussi été utilisée pour la réalisation de structures diverses et variées telles des réseaux de diffraction, des hologrammes, des disques compact ou bien encore des guides d'ondes avec réseaux ^[28]. Basée sur la reproduction d'un masque élastomère, certaines conditions doivent être satisfaites, notamment en ce qui concerne le rapport d'aspect des structures à reproduire .

En modifiant cette technique, et plus particulièrement en pliant mécaniquement le masque de PDMS durant la moulure du film polymère, il est aussi possible de fabriquer des structures de tailles caractéristiques inférieures à celles présentes sur le masque original ^[16].

1.2.2. Gravure à l'aide d'un tampon

Une autre technique de réplique, proche de celle décrite précédemment, consiste à utiliser non plus un masque d'élastomère, mais un masque rigide, fait par exemple de nickel ou SiO₂ ^[29]. L'impression des motifs se fait alors sur un polymère thermoplastique, comme par exemple du polycarbonate ou du polyméthylméthacrylate (PMMA), matériaux ayant été préalablement ramollis avant d'être structurés.

^[26] Y. Xia, J. J. McClelland, R. Gupta, D. Qin, X.-M. Zho, L.L. Sohn, R.J. Celotta, G. M. Whitesides, Replica molding using polymeric materials: a practical step toward nanomanufacturing, *Adv. Mat.*, **1997**, 9, 147

^[27] Y. Xia, E. Kim, X. -M. Zhao, J. A. Rogers, M. Prentiss, G. M. Whitesides, Complex optical surfaces formed by replica molding against elastomeric masters, *Science*, **1996**, 273, 347

^[28] S. Shibata, O. Sugihara, Y. Che, H. Fujimura, C. Egami, N. Okamoto, Formation of channel waveguide with grating in polymer films based on simultaneous photobleaching and embossing, *Opt. Mat.*, **2002**, 21, 495

^[29] S. Y. Chou, P. R. Krauss, P. J. Renstrom, Imprint of sub-25nm vias trenches in polymers, *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, 67, 3114

De par ses similitudes avec la technique précédente, cette méthode possède les mêmes avantages (relativement simple d'utilisation ainsi que peu coûteuse, le prix dépendant du masque utilisé ainsi que de la complexité des structures à reproduire). La duplication de compact disc basée sur l'impression de polycarbonate par un masque de nickel, ou bien encore la réalisation d'hologrammes en imprimant un photopolymère à l'aide d'un masque de quartz sont deux exemples typiques des larges applications commerciales que peut trouver cette technique. Plus récemment, il a été montré^[30] que l'on pouvait réaliser par cette technique des structures de taille 25nm, des résolutions de quelques microns étant plus couramment atteintes. Il est ensuite possible de répliquer ces motifs sur des surfaces de plusieurs centimètres carré. Cependant, des études doivent encore être menées afin de réduire notamment les dommages causés au masque durant la phase où une pression lui est appliquée.

1.2.3. Reproduction par microcontact

Le principe de cette technique, principalement développée avec des monocouches auto-assemblées, est représenté sur la figure suivante :

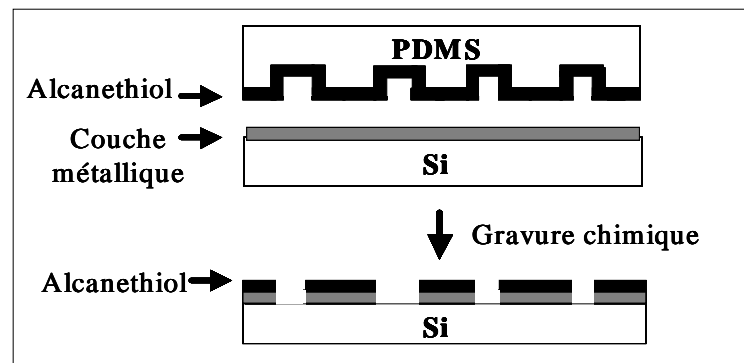


Figure I-9 : Principe de la reproduction par microcontact

Un tampon réalisé en élastomère et comportant un motif est recouvert d'une solution d'alcanethiol, séché, puis mis en contact avec la surface du substrat afin de transférer les molécules de la solution aux régions du substrat en contact avec le masque. Une étape de gravure chimique de la couche métallique est ensuite réalisée. L'impression par microcontact a été démontrée la première fois pour des monocouches d'alcanethiol sur des surfaces d'or^[31]. Le succès de cette technique est lié à la grande qualité de contact entre le masque et la surface du substrat ainsi que sur la formation rapide (moins d'une seconde) de monocouches fortement ordonnées (ceci du au phénomène d'auto-assemblage).

Cette technique peut aussi être utilisée sous différentes formes : impression sur une surface plane par un tampon plat (figure ci dessus), impression sur une surface non plane avec un tampon plat, ou bien encore impression sur une surface plane à l'aide d'un tampon circulaire, cette dernière technique permettant d'imprimer de grande surfaces (>50cm²).

^[30] S. Y. Chou, P. R. Krauss, P. J. Renstrom, Imprint lithography with 25 nanometer resolution vias trenches in polymers, *Science*, **1996**, 272, 85

^[31] A. Kumar, G. M. Whitesides, Features of gold having micrometer to centimeter dimensions can be formed through a combination of stamping with an elastomeric stamp and an alkanethiol "ink" followed by chemical etching, *Appl. Phys. Lett.*, **1993**, 63, 2002

Un exemple de motifs pouvant être réalisés avec cette technique est illustré ci dessous^[32] :

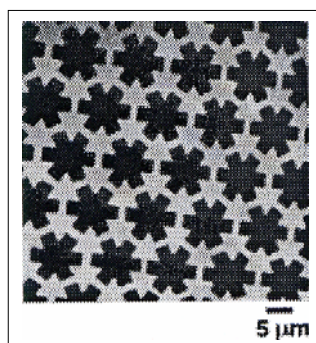


Figure I-10 : Image réalisée en microscopie électronique de surface d'or structurée avec des monocouches auto assemblées

Bien que cette méthode ait été utilisée avec un grand nombre de monocouches moléculaires de nature différentes, les systèmes les plus utilisés sont des monocouches structurées d'alcanethiol sur des films minces d'or ou d'argent, du fait que ces deux types de systèmes donnent des monocouches très ordonnées. L'or est intéressant puisqu'il est largement utilisé comme électrode dans un grand nombre d'applications, l'argent étant attrayant du fait que c'est un excellent conducteur électrique et thermique, et qu'il se grave chimiquement plus facilement que l'or : il est en effet plus sensible que l'or et se dissout plus rapidement dans un plus grand nombre de solvants. De plus, il a été montré que le nombre de défauts dans les monocouches d'alcanethiol déposées sur argent semblait moins important que lorsqu'elles étaient déposées sur or^[33].

La taille minimale des structures pouvant être enregistrées par cette technique n'a pu être encore complètement définie.

La taille caractéristique des motifs imprimés et leur résolution sont influencées à la fois par la rugosité de surface, par les propriétés du matériau (déformation et distorsion) élastomère utilisé pour la réalisation du tampon, et dépendent aussi de l'affinité entre la nature des monocouches utilisée et la surface sur laquelle elles sont déposées.

L'impression par micro-contact apparaît donc comme une technique attractive de par sa simplicité, son faible coût ainsi que sa flexibilité. Un autre avantage est de pouvoir réaliser des motifs sur toute la surface de contact entre le masque et le substrat, en une seule étape, et ce sur de grandes surfaces ($>50\text{cm}^2$). De plus, contrairement à la photolithographie, il est aussi possible par cette technique de structurer des surfaces non planes.

^[32] J. L. Wilbur, H. A. Biebuyck, J. C. MacDonald, G. M. Whitesides, Scanning force microscopies can image patterned self-assembled monolayers, *langmuir*, **1995**, 11, 825

^[33] X. M. Yang, A. A. Tryk, K. Hasimoto, A. Fujishima, Surface enhanced Raman imaging of a patterned self-assembled monolayer formed by microcontact printing on a silver film, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 69, 4020

1.2.4. Structuration utilisant un liquide

Différentes techniques proches les unes des autres et ayant comme point commun l'utilisation d'un liquide (pré-polymère ou solvant) afin de créer des structures sont présentées

- Micromoulure par micro transfert

Le principe de cette méthode est schématiquement illustré sur la figure ci-dessous : une goutte de solution contenant un pré-polymère est appliquée sur la surface structurée d'un moule élastomère, l'excès de liquide étant ensuite enlevé soit en appliquant un jet de d'azote, soit en raclant la surface avec un bloc d'élastomère possédant une surface plane. Le moule rempli de solution est ensuite placé contre un support plan, puis chauffé ou irradié. Après obtention du polymère final, le moule est délicatement enlevé pour laisser apparaître un polymère structuré sur le substrat.

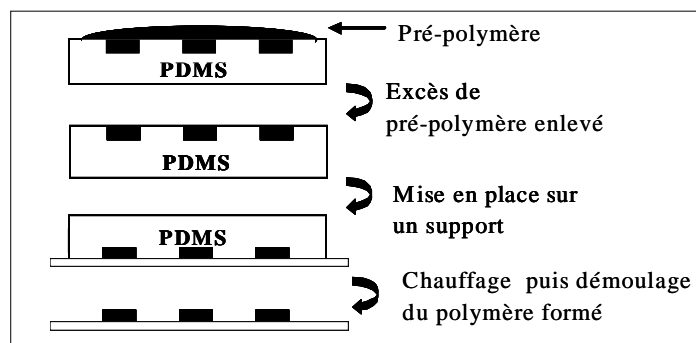


Figure I-11 : Principe de la technique de micromoulure par microtransfert

Les images ci dessous illustrent différents types de structures pouvant être obtenues avec cette technique^[34].

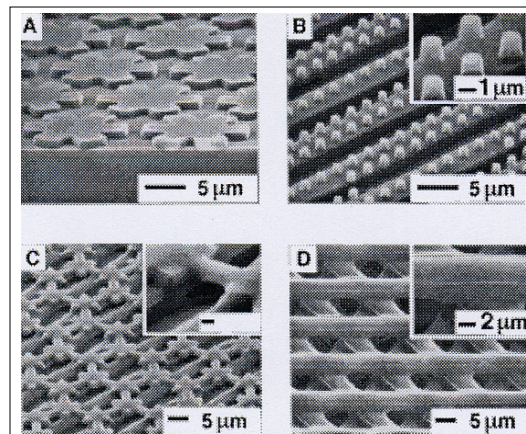


Figure I-12 : Images réalisées en microscopie électronique de microstructures polymère fabriquées par micro-transfert: A) microstructures isolées de polyuréthane sur de l'argent (une couche), B) microcylindres isolés d'époxy réalisés sur des lignes de 5 µm d'époxy, supportées par une couche en verre (deux couches), C) toile polymère continue fabriquée sur une couche constituée d'un réseau de lignes d'époxy de 5 µm, supportées par une couche de verre (deux couches), D) structure tricouche sur substrat de verre, faite à partir d'époxy.

^[34] X. -M. Zhao, Y. Xia, G. M. Whitesides, fabrication of three-dimensional micro-structures: microtransfer molding, *Adv. Mat.*, **1996**, 8, 837

Un des avantages les plus significatifs de la structuration par micro-transfert par rapport aux techniques microlithographiques est la facilité avec laquelle il est possible de fabriquer des motifs sur des surfaces non planaires, de grandes surfaces (3cm^2), et en un temps assez court (10 minutes). Des structures analogues à celles présentées ci-dessus peuvent par exemple trouver des applications dans la réalisation de cristaux photoniques^[35], et de dispositif aussi divers et variés que des guides d'ondes optiques, coupleurs mais aussi interféromètres ont aussi pu être réalisés par cette méthode à partir de matériaux polymères^[36].

- Micromoulure de capillaires

Le principe de cette technique est illustré ci dessous :

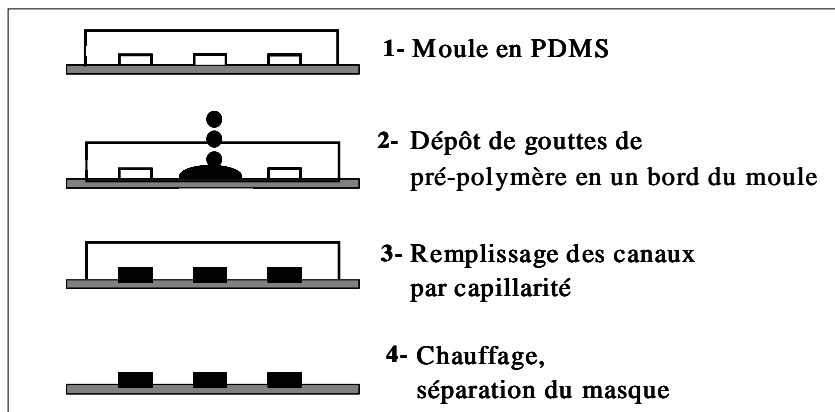


Figure I-13 : Principe de la technique de micromoulure de capillaires

Un moule élastomère (PDMS) comportant les micro structures à reproduire est placé en contact avec la surface d'un substrat : le relief des structures du masque formant alors un réseau de canaux vides. Si l'on dépose un pré-polymère liquide de faible viscosité à l'entrée du réseau de canaux vides, le liquide remplit alors spontanément les canaux par capillarité. Après avoir chauffé ou illuminé le système de façon à pouvoir obtenir un polymère, le masque élastomère est détaché du substrat. Un réseau de microstructures en polymère, correspondant au négatif du masque utilisé, est alors observable à la surface du substrat. Le taux de remplissage des capillaires est déterminé par la tension de surface, la viscosité du liquide, ainsi que le rayon des capillaires et est proportionnel aux dimensions de la section du capillaire ainsi qu'inversement proportionnel à la longueur du capillaire contenant le liquide et à la viscosité de ce dernier.

Un des avantages de cette technique est qu'il est possible d'utiliser un grand nombre de matériaux différents, tels par exemple des pré-polymères, colloïdes, sels inorganiques ou bien encore des matériaux sol-gel, ainsi que de pouvoir réaliser des structures en une seule étape.

^[35] J.D. Joannopoulos, P. R. Villeneuve, S. Fan, Photonic crystals : putting a new twist on light, *Nature*, **1997**, 386, 143

^[36] X. -M. Zhao, S. P. Smith, S. J. Waldman, G. M. Whitesides, M. Prentiss, demonstration of waveguide couplers fabricated using microtransfer molding, *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, 71, 1017

La micromoulure par capillarité (MIMIC) a pu être appliquée à la fabrication d'un grand nombre de micro-structures en utilisant divers pré-polymères, tels par exemple du polyuréthane, polyacrylate ou bien encore de l'époxy, ces pré-polymères ayant l'avantage de posséder un rétrécissement inférieur à 3% après avoir été chauffé. Ainsi, le polymère final obtenu après chauffage possède les dimensions et formes exactes des canaux à la surface du moule élastomère, et peut être directement utilisé comme masque pour la gravure de la couche de substrat sur laquelle il est déposé.

La figure suivante représente trois images réalisées en microscopie électronique, de microstructures en polymère fabriquées par moulure de capillaires^[37-38].

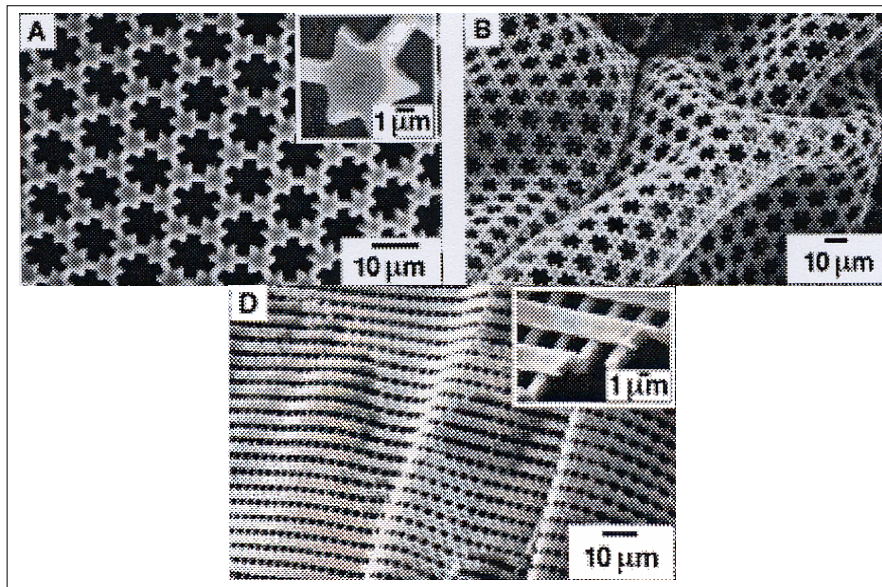


Figure I-14 : Images réalisées en microscopie électronique. Microstructures polymères réalisées par MIMIC à partir d'un précurseur de polyacrylate (A) et polyuréthane (B,D), sans solvants. Les images (B, D) représentent des films auto-soutenus^[26-27].

La figure B représente des structures polymères auto-soutenues ayant été séparées de leur support en dissolvant ce dernier. La figure D quant à elle représente des structures auto-soutenues de polyuréthane ayant été formées à partir de deux masques élastomères, chaque masque ayant comme structures à sa surface des lignes parallèles. Après chauffage du pré-polymère, les deux masques sont séparés, les deux couches de polymère formant alors une structure polymérique interconnectée. Ce type de structures auto-soutenues : deux couches avec une structure de relief indépendante sur chacune, ne peut par exemple être fabriquée par des techniques de photolithographie.

Bien qu'il ait déjà été réalisé des lignes parallèles avec des sections transverses de dimensions $0.1 \times 2 \mu\text{m}^{[27]}$, la limite inférieure de résolution des motifs inscriptibles par cette technique n'a pas encore été établie. Cette méthode possède néanmoins quelques limitations : 1) il n'est pas possible de former des structures isolées, le réseau de capillaires devant être hydrauliquement

^[37] Y. Xia, E. Kim, G. M. Whitesides, Micromolding of polymers in capillaries: applications in microfabrication, *Chem. Mat.*, **1996**, 8, 1558

^[38] E. Kim, Y. Xia, G. M. Whitesides, Polymer microstructures formed by moulding in capillaries, *Nature*, **1995**, 376, 581

connecté. 2) bien que le remplissage des capillaires sur une courte distance (1cm) puisse se faire rapidement et efficacement, le taux de remplissage sur de grandes distances décroît significativement, ceci étant dû à la viscosité du liquide utilisé. 3) puisque le taux de remplissage est proportionnel aux dimensions de la section du capillaire, le lent remplissage de petits capillaires peut limiter l'utilité de cette technique pour certains types de nanomotifs. Cependant, certains groupes ont démontré que le choix de liquides appropriés permettait de remplir des capillaires de tailles nanométrique sur de petites distances^[39-40].

- **Micromoulure assistée par solvant**

Cette technique consiste à structurer la surface de films polymères, et partage les caractéristiques de deux techniques présentées auparavant : la réplcation à l'aide d'un moule et la gravure par tampon. Le principe est schématisé sur la figure ci dessous :

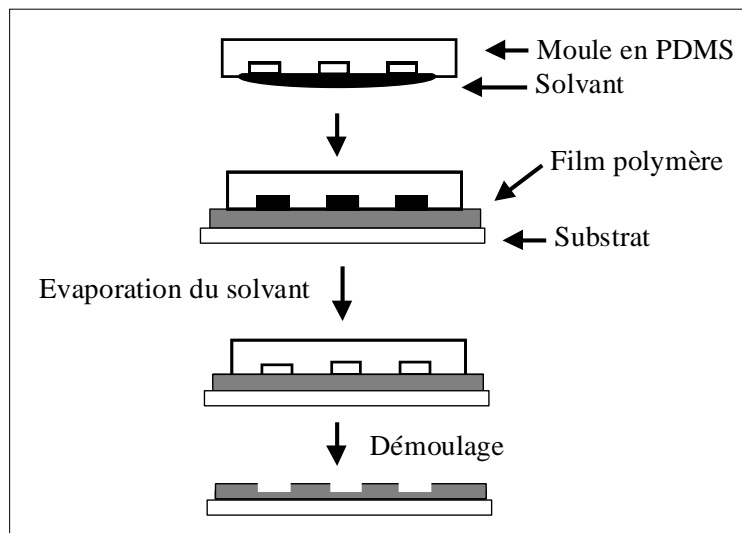


Figure I-15 : Principe de la technique de micromoulure assistée par solvant

Un moule réalisé en élastomère (PDMS) est mouillé avec un solvant du polymère devant être structuré, puis est ensuite porté en contact avec la surface de ce dernier. Le solvant dissout alors une fine couche du polymère. Tandis que le moule est maintenu en contact avec le substrat, le polymère se solidifie au fur et à mesure que le solvant s'évapore (probablement par diffusion à travers le moule) pour finalement former des structures de motifs complémentaires à celles existantes à la surface du moule.

Cette technique possède l'avantage d'être simple d'utilisation. Les éléments clés à sa réalisation sont le mouillage du moule par un solvant du polymère à structurer, ainsi qu'un contact uniforme entre le moule et le polymère. Le choix du solvant détermine en effet la réussite de la procédure : il doit rapidement dissoudre la surface du polymère sans pour autant endommager les motifs du moule ou détruire le contact entre les deux parties. En général, le solvant doit avoir une pression de vapeur ainsi qu'une tension de surface relativement élevées (méthanol, éthanol, acétone) afin d'assurer une évaporation rapide de l'excès de solvant et

^[39] P. M. Ajayan, S. Iijima, capillarity-induced filling of carbon nanotubes, *Nature*, **1993**, 361, 333

^[40] E. Dujardin, T. W. Ebbesen, H. Hiura, K. Taganaki, Capillarity and wetting of carbon nanotubes, *Science*, **1994**, 265, 1850

minimiser un possible gonflement du moule. Des solvant non polaires tels le toluène ou le dichlorométhane ne peuvent par exemple pas être utilisés, étant susceptible d'endommager le masque de PDMS.

La réplication de motifs possédant une topologie complexe est ainsi possible en une seule étape par cette technique, technique qui permet aussi de reproduire des motifs de grandes surfaces et ce en utilisant une large gamme de polymères, pourvu que le solvant approprié soit utilisé.

La micromoulure assistée par solvant se démarque des méthodes telles la gravure par tampon ou bien la micromoulure de capillaires sur différents points. Elle utilise un moule en élastomère plutôt qu'un masque rigide, ainsi qu'un solvant plutôt qu'un accroissement de température pour ramollir la surface du polymère. En terme de rapidité, cette méthode ne souffre pas des faibles taux de remplissage de capillaires, point qui limite la structuration par micromoulure de capillaires à de petites surfaces. De plus, cette technique peut être utilisée avec un grand nombre de polymères ou pré-polymères, la seule condition étant que le solvant utilisé dissolve le polymère du substrat et mouille le moule en élastomère, sans pour autant l'endommager.

1.2.5. Conclusion

Différentes techniques de micro et nanostructuration ont été présentées dans cette première partie, cela à travers deux types de méthodes différentes : les techniques lithographiques, utilisant des photons ou des particules afin de reproduire à travers un masque un motif présent sur ce dernier, et des méthodes dites de contact, où le masque lui même est directement mis en contact avec le matériau à structurer.

Historiquement, la photolithographie a été la méthode dominante de reproduction depuis le début de la fabrication de dispositifs en microélectronique et devrait permettre de reproduire des motifs jusqu'à des dimensions de l'ordre de 70nm, notamment en utilisant des longueurs d'ondes de 193 ou 157nm. Les méthodes lithographiques basées entre autre sur l'utilisation de faisceaux d'ions ou d'électrons permettent elles d'atteindre des résolutions inférieures à 100nm, ce qui est encore difficile d'obtenir par les méthodes photolithographiques. Parallèlement à ces techniques, ont aussi été présentées des méthodes développées plus récemment et basées sur le contact, telles la réplication à l'aide d'un moule, la gravure par tampon, la reproduction par microcontact, la moulure par microtransfert, la micromoulure de capillaires, ou bien encore la micromoulure assistée par solvant. Ces méthodes possèdent le grand avantage, par rapport aux techniques de lithographie optique et électronique, de pouvoir structurer des surfaces non planes. Bien que des motifs de résolution inférieure à 100nm aient pu être obtenus en laboratoire par ces techniques, la résolution moyenne de ces méthodes reste cependant supérieure au micron.

Toutes les méthodes décrites précédemment partagent le même point commun qui est d'utiliser un masque, avec les avantages, mais aussi les inconvénients que cela implique, comme par exemple les problèmes liés à la diffraction ou bien encore les dommages dus au contact et engendrés sur le polymère.

Il apparaît donc intéressant de pouvoir développer de nouvelles techniques qui permettraient de structurer le matériau de façon simple, à des échelles micro et nanométriques, sans avoir recours à l'utilisation de masques. Ces techniques devant aussi être de faibles coûts, un intérêt est d'utiliser des moyens de structuration tout optique.

Une des méthodes permettant de réaliser cet objectif est la photopolymérisation par absorption à deux photons qui permet l'obtention de structures en trois dimensions possédant des résolutions de quelques dizaines de nanomètres. Le développement de nouvelles résines

photosensibles devrait ouvrir de nouvelles voies à cette technique en permettant l'utilisation de lasers moins intenses. Cependant, cette méthode n'est apparue que depuis quelques années et les différents résultats obtenus ne le sont encore qu'au sein de laboratoires, une application industrielle d'un tel processus de structuration n'étant pas encore possible.

Cette méthode n'est pas la seule utilisable afin de structurer des matériaux polymères par des moyens tout optique. Plus récemment, la mise en évidence d'un processus de structuration tout optique original, simple de mise en œuvre et ne nécessitant notamment pas d'étape de « révélation » ni de masque, a été démontrée : la formation de réseaux de surfaces. Cette technique, ainsi que la structuration tout optique en champ proche et lointain avec application à la structuration de film polymères, sont décrites dans le chapitre suivant.

Bibliographie du chapitre I

- [1] www.ph.gla.ac.uk/detector_group/web-3D/litho_fr.html
- [2] Y. Xia, J. A. Rogers, K. E. Paul, G. M. Whitesides, Unconventional methods for fabricating and patterning nanostructures, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 1823
- [3] J. Aizenberg, J. A. Rogers, K. E. Paul, G. M. Whitesides, Imaging profiles of light intensity in the near field: applications to phase-shift photolithography, *Appl. Opt.*, **1998**, 37, 2145
- [4] M. H. Wu, G. M. Whitesides, Fabrication of two dimensional micropatterns using microspheres as lenses for projection photolithography, *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, 78, 2273
- [5] M. H. Wu, G. M. Whitesides, Fabrication of diffractive and micro-optical elements using microlens projection lithography, *Adv. Mat.*, **2002**, 14, 20, 1502
- [6] CEA Technologies, n°56, mai-juin 2001
- [7] E. Reichmanis, O. Nalamasu, F. M. Houlihan, T. I. Wallow, A. G. Timko, R. Cirelli, G. Dabbagh, R. S. Hutton, A. E. Novembre, B. W. Smith, Resist design concepts for 193nm lithography: opportunities for innovation and invention, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **1997**, B15, 2528
- [8] W. Zhou, S. M. Kuebler, K. L. Braun, T. Yu, J. K. Cammack, C. K. Ober, J. W. Perry, S. R. Marder, An efficient two-photon generated photoacid applied to positive-tone 3D microfabrication, *Nature*, **2002**, 296, 1106
- [9] H. B. Sun, S. Matsuo, H. Misawa, three dimensional photonic crystal structures achieved with two photon-absorption photopolymerization of resin, *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, 74, 6, 786
- [10] B. H. Cumpston, S. P. Ananthavel, S. Barlow, D. L. Dyer, J. E. Ehrlich, L. L. Erskine, A. A. Heikal, S. M. Kuebler, I. Y. S. Lee, D. Maughon, J. Qin, H. Röckel, M. Rumi, X. L. Wu, S. R. Marder, J. W. Perry, *Nature*, **1999**, 398, 51
- [11] S. Kawata, H. B. Sun, T. Tanaka, K. Takada, Finer features for functional microdevices, *Nature*, **2001**, 412, 697
- [12] S. Maruo, O. Nakamura, S. Kawata, Three dimensional microfabrication with two photon absorbed photopolymerization, *Opt. Lett.*, **1997**, 22, 2, 132
- [13] I. Wang, M. Bouriau, P. L. Baldeck, C. Martineau, C. Andraud, Three dimensional microfabrication by two photon initiated polymerization with a low cost microlaser, *Opt. Lett.*, **2002**, 27, 15, 1348

- [14] W. Chen, H. Ahmed, Fabrication of sub-10 nm structures by lift-off and by etching after electron-beam exposure of poly(methylmethacrylate) resist on solid substrates, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **1993**, B11 (6), 25219
- [15] C. C. Cheng, A. Scherer, Fabrication of photonic band-gap crystals, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **1995**, (6), 2696
- [16] E. Di Fabrizio, L. Grella, M. Baciocchi, M. Gentili, C. Ascoli, B. Cappella, C. Frediani, P. Morales, Nanometer biodevice fabrication by electron beam lithography, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **1997**, B15 (6), 2892
- [17] A. N. Broers, W. W. Molzen, J. J. Cuomo, N. D. Wittels, Electron-beam fabrication of 80-Ångströms metal structures, *Appl. Phys. Lett.*, **1976**, 29, 9, 596
- [18] J. M. Poate, K. Saadatmand, Ion beam technologies in the semiconductor world, *Rev. Sci. Ins.*, **2002**, 73, 868
- [19] R.L. Kubena, J.W. Ward, F.P. Stratton, R.J. Royce, G. M. Alkinson, A low magnification focused ion beam system with 8nm spot size, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **1991**, B9, 3079
- [20] W. Chen, H. Ahmed, Fabrication of sub-10nm structures by lift-off and by etching after electron-beam exposure of poly(methylmethacrylate) resist on solid substrates, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **1993**, B11, 2519
- [21] G. Simmon, A. M. Haghiri-gosnet, J. Bourneix, D. Decanini, Y. Chen, F. Rousseaux, H. Launois, B. Vidal, Sub-20nm X-ray nanolithography using conventional mask technologies on monochromatized synchrotron radiation, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **1997**, B15, 2489
- [22] S. Khizroev, J. A. Bain, D. Litvinov, Fabrication of nanomagnetic probes via focused ion beam etching and deposition, *Nanotechnology*, **2002**, 13, 619
- [23] J. M. Gibson, Reading and writing with electron beams, *Phys. Today*, **1997**, 56
- [24] Y. Xia, G. M. Whitesides, Soft lithography, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 550
- [25] E. Delamarche, H. Schmid, H. A. Biebuyck, B. Michel, Stability of molded polydimethylsiloxane microstructures, *Adv. Mat.*, **1997**, 9, 741
- [26] Y. Xia, J. J. McClelland, R. Gupta, D. Qin, X.-M. Zho, L.L. Sohn, R.J. Celotta, G. M. Whitesides, Replica molding using polymeric materials: a practical step toward nanomanufacturing, *Adv. Mat.*, **1997**, 9, 147
- [27] Y. Xia, E. Kim, X. -M. Zhao, J. A. Rogers, M. Prentiss, G. M. Whitesides, Complex optical surfaces formed by replica molding against elastomeric masters, *Science*, **1996**, 273, 347
-

- [28] S. Shibata, O. Sugihara, Y. Che, H. Fujimura, C. Egami, N. Okamoto, Formation of channel waveguide with grating in polymer films based on simultaneous photobleaching and embossing, *Opt. Mat.*, **2002**, 21, 495
- [29] S. Y. Chou, P. R. Krauss, P. J. Renstrom, Imprint of sub-25nm vias trenches in polymers, *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, 67, 3114
- [30] S. Y. Chou, P. R. Krauss, P. J. Renstrom, Imprint lithography with 25 nanometer resolution vias trenches in polymers, *Science*, **1996**, 272, 85
- [31] A. Kumar, G. M. Whitesides, Features of gold having micrometer to centimeter dimensions can be formed through a combination of stamping with an elastomeric stamp and an alkanethiol “ink” followed by chemical etching, *Appl. Phys. Lett.*, **1993**, 63, 2002
- [32] J. L. Wilbur, H. A. Biebuyck, J. C. MacDonald, G. M. Whitesides, Scanning force microscopies can image patterned self-assembled monolayers, *langmuir*, **1995**, 11, 825
- [33] X. M. Yang, A. A. Tryk, K. Hasimoto, A. Fujishima, Surface enhanced Raman imaging of a patterned self-assembled monolayer formed by microcontact printing on a silver film, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 69, 4020
- [34] X. –M. Zhao, Y. Xia, G. M. Whitesides, fabrication of three-dimensional microstructures: microtransfer molding, *Adv. Mat.*, **1996**, 8, 837
- [35] J.D. Joannopoulos, P. R. Villeneuve, S. Fan, Photonic crystals : putting a new twist on light, *Nature*, **1997**, 386, 143
- [36] X. –M. Zhao, S. P. Smith, S. J. Waldman, G. M. Whitesides, M. Prentiss, demonstration of waveguide couplers fabricated using microtransfer molding, *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, 71, 1017
- [37] Y. Xia, E. Kim, G. M. Whitesides, Micromolding of polymers in capillaries: applications in microfabrication, *Chem. Mat.*, **1996**, 8, 1558
- [38] E. Kim, Y. Xia, G. M. Whitesides, Polymer microstructures formed by moulding in capillaries, *Nature*, **1995**, 376, 581
- [39] P. M. Ajayan, S. Iijima, capillarity-induced filling of carbon nanotubes, *Nature*, **1993**, 361, 333
- [40] E. Dujardin, T. W. Ebbesen, H. Hiura, K. Taganaki, Capillarity and wetting of carbon nanotubes, *Science*, **1994**, 265, 1850

Chapitre II

Structuration tout optique de polymères azoïques

Chapitre II : Structuration tout optique de polymères azoïques

1. Généralités sur les azobenzènes : Photoisomérisation, dichroïsme et biréfringence	47
2. Structuration optique en champ lointain : la formation de réseaux de surface dans des films polymères azoïques	52
2.1. Principe de formation des réseaux de surface et caractérisation	52
2.1.1. Les matériaux utilisés	54
2.1.2. Montages expérimentaux	57
2.1.3. Dynamique de croissance des réseaux de surface	58
2.1.4. Comparaison système greffé - système dopé ; influence du taux de greffage ..	59
2.1.5. Influence de la nature des molécules photosensibles	60
2.2. Influence d'autres paramètres	61
2.2.1. Mise en évidence d'un transport de matière	61
2.2.2. Influence de la polarisation des faisceaux d'écriture	61
2.2.3. Influence de l'intensité d'irradiation	63
2.2.4. Influence de l'épaisseur du film polymère	64
2.2.5. Obtention de faibles périodes	65
2.2.6. Perspectives d'applications des réseaux de surface	68
2.3. Les différents modèles proposés	69
2.4. Conclusion	75
3. Microscopie et structuration optique en champ proche	76
3.1. La détection du champ proche optique	76
3.2. Les différents types de sondes utilisées	77
3.3. Les différents montages utilisés en microscopie optique en champ proche	78
3.4. Structuration de matériaux organiques	78
3.5. Conclusion	81
4. Premières observations d'auto-structuration	82
5. Conclusion	83
Bibliographie	85

1. Généralités sur les azobenzènes : Photoisomérisation, dichroïsme et biréfringence

Les composés azoïques tiennent leurs noms de leur double liaison -N=N-, une de leur caractéristique principale est leur capacité à s'isomériser, l'isomérisation étant leur réaction principale à la lumière. Ces composés possèdent deux formes isomères stables mais géométriquement différentes, la forme *trans* encore appelée *E* et la forme *cis*, aussi nommée *Z*. Ces deux formes sont représentées sur la figure ci-dessous :

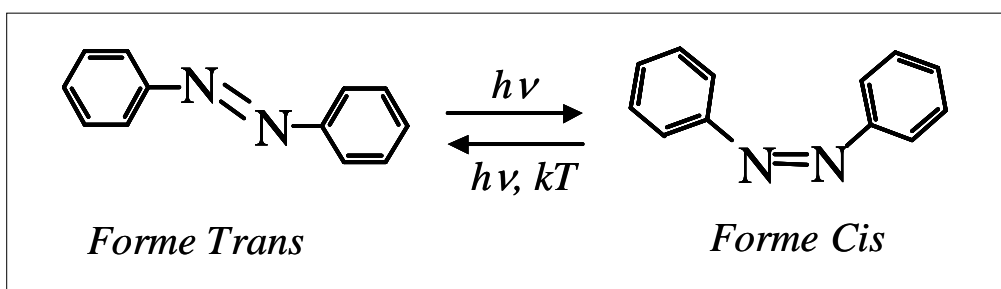


Figure II-1 : Isomérisation *trans*-*Cis* d'une molécule d'azobenzène. Le passage de la forme *Trans* à la forme *Cis* est induit optiquement (par absorption d'un photon). Le passage de la forme *Cis* à la forme *Trans* est induit soit optiquement, soit thermiquement.

L'isomère *Trans* est thermodynamiquement plus stable que l'isomère *Cis*, la barrière d'énergie entre ces deux formes à température ambiante étant de 50kJ/mol. L'isomérisation peut se décrire de la façon suivante : par absorption d'un photon dont la longueur d'onde est comprise dans sa bande d'absorption, la molécule azoïque va passer de son état fondamental *Trans* à un état excité. Il s'ensuit ensuite un retour vers l'un des deux états fondamentaux, la forme *trans* ou la forme *Cis*. L'isomérisation dans la direction *Trans*- *Cis* ne peut être que photo-induite tandis que le passage de la forme *Cis* à la forme *Trans* peut être induit soit par la lumière, soit thermiquement. La molécule d'azobenzène, quelle que soit sa forme, ne possède pas de géométrie plane et le passage de la forme *Trans* à la forme *Cis* s'accompagne d'un changement de structure de la molécule. Deux mécanismes sont actuellement retenus pour expliquer le basculement de la molécule de sa forme *Trans* à sa forme *Cis*, comme indiqué sur la figure ci-dessous^[1] :

^[1] H. Rau, Photoisomerization of azobenzenes, *Photochemistry and photophysics vol. II*, 1990, J. F. Rabek editor, CRC Press, Chapter 4, 119

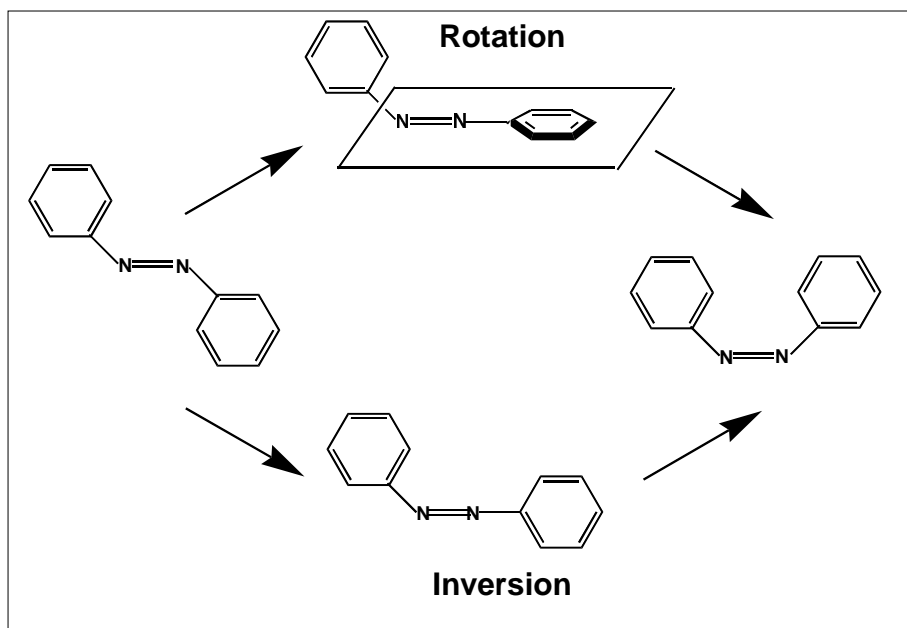


Figure II-2 : Mécanismes de rotation et d'inversion lors de l'isomérisation d'une molécule azobenzène.

- Un mécanisme de rotation où la forme Cis de la molécule est générée après rotation des groupements phényles, autour de la double liaison -N=N-.
- Un mécanisme d'inversion consistant en une inversion dans le plan de la molécule d'un des groupements phényles.

Selon Rau^[32], les composés azoïques peuvent être classés selon trois classes différentes en fonction de l'ordre relatif des énergies de transitions ($n \rightarrow \pi^*$) et ($\pi \rightarrow \pi^*$) : les azobenzènes, les aminoazobenzènes, et les pseudo-stilbènes.

- Les azobenzènes sont caractérisés par une bande (n, π^*) située dans le visible et de faible intensité, et une bande (π, π^*) de forte intensité dans l'UV. Ces deux bandes sont bien séparées. Pour ce type de molécule, le temps de passage Cis-trans est très lent et il est donc possible d'isoler l'isomère Cis.
- Les aminoazobenzènes possèdent deux bandes (n, π^*) et (π, π^*) qui se recouvrent spectralement. Une molécule appartenant à la famille des aminoazobenzènes se différencie d'une molécule azobenzène par la présence supplémentaire d'un groupement amine lié à un cycle benzénique.
- Pour les pseudo-stilbènes (le groupe azo a la même géométrie que le groupe éthylène -C=C- et les azobenzènes peuvent être comparés aux stilbènes), l'ordre des énergies des transitions (n, π^*) et (π, π^*) est inversé (l'énergie de transition de la bande (n, π^*) est supérieure à celle de la bande (π, π^*)). Une molécule appartenant à la famille des pseudo-stilbènes se différencie d'une molécule azobenzène par la présence de groupements accepteurs et donneurs d'électrons, liés de part et d'autres des deux cycles benzéniques, en position 4 et 4'.

Une représentation de molécules de type azobenzène, aminoazobenzène (4-aminoazobenzène) et pseudo-stilbène (4'-nitro-4' aminoazobenzène), ainsi que leur spectre d'absorption, sont représentés sur la figure ci-dessous^[2] :

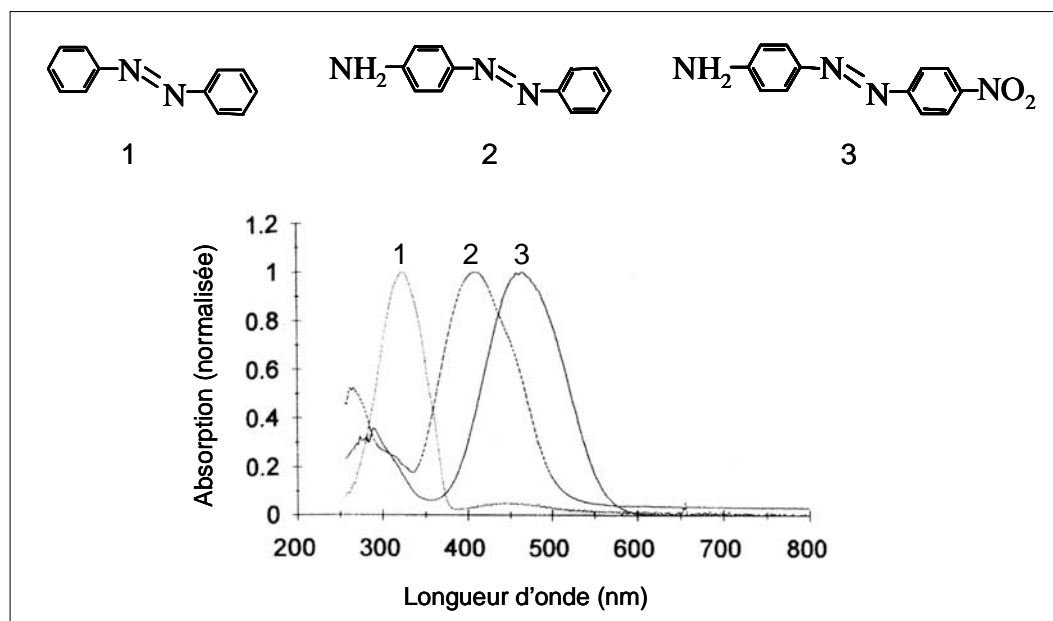


Figure II-3 : Molécules de type azobenzène (1), aminoazobenzène (4-aminoazobenzène) (2) et pseudo-stilbène (4'-nitro-4' aminoazobenzène) (3), ainsi que leur spectres d'absorption^[2].

Les caractéristiques spectroscopiques et photochimiques des différentes molécules azoaromatiques sont sensibles à la substitution. De deux molécules, celle étant la plus conjuguée a son spectre d'absorption le plus décalé vers les hautes longueurs d'ondes. Ceci est observable sur les spectres d'absorption de la figure II-3.

Trois modifications principales peuvent être observées lors de l'isomérisation de molécules azobenzènes :

- Une modification de volume engendrée par le passage de la forme Trans à la forme Cis, cette dernière étant plus volumineuse que la forme Trans^[3].
- Une différence des spectres d'absorption des deux formes isomères.
- Une variation du moment dipolaire de la molécule lors du passage de la forme Trans à la forme Cis.

^[2] M. S. Ho, A. Natansohn, C. Barrett, P. Rochon, Azo polymers for reversible optical storage. 8. The effect of polarity of the azobenzene groups, *Can. J. Chem.*, **1995**, 73, 1773

^[3] C. J. Barret, A. Natansohn, P. Rochon, Mechanism of optically inscribed high-efficiency diffraction gratings in azo-polymer films, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 8836

Dû à des propriétés de mouillage différent découlant de cette dernière propriété, il a notamment été possible d'observer le déplacement d'une goutte d'huile déposée sur un substrat recouvert d'une monocouche de molécules d'azobenzènes^[4].

Suite à l'orientation photoinduite des molécules azoïques par une lumière polarisée, mécanisme lié à la photoisomérisation de ces molécules, deux phénomènes apparaissent : la biréfringence et le dichroïsme.

Ces deux phénomènes ont été observés au début des années quatre-vingt^[5] dans des films polymères réalisés à partir d'une solution contenant un mélange d'alcool polyvinylique (PVA) et de méthyl-orange (molécule azoïque), et irradiés par une lumière polarisée dont la longueur d'onde était comprise dans la bande d'absorption des molécules azoïques.

Le principe d'orientation photoinduite de molécules azoïques, illustré sur la figure ci-dessous, peut être décrit de la manière suivante :

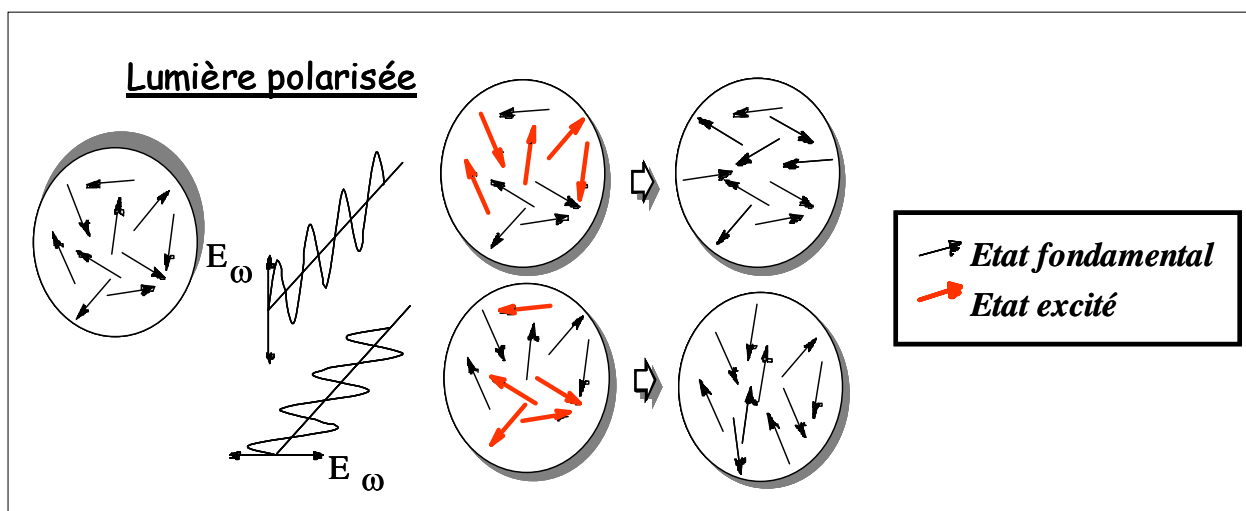


Figure II-4 : Orientation photoinduite de molécules azoïques suite à leur irradiation par une lumière polarisée : induction de biréfringence et dichroïsme.

A température ambiante, les molécules azoïques sont distribuées de façon isotrope. Suite à une excitation par un faisceau polarisé dont la longueur d'onde est comprise dans leur bande d'absorption, les molécules azoïques dont l'axe est préférentiellement orienté selon la direction de polarisation de la lumière excitatrice vont se réorienter dans une direction perpendiculaire à cet axe^[6]. Cette réorientation photoinduite est due aux cycles successifs de photoisomérisation Trans-Cis-Trans, chaque cycle élémentaire s'accompagnant d'une rotation de l'axe de la molécule qui tend à rejoindre une position où son interaction avec le champ électrique est minimisé. Ainsi, les molécules se réorientent dans une direction perpendiculaire à la direction du champ électrique excitateur, l'isotropie initiale est brisée et l'ordre axial induit est responsable des propriétés de biréfringence et de dichroïsme observées. Sous certaines conditions expérimentales, il est aussi possible d'induire un ordre polaire^[7].

^[4] K. Ichimura, S. -K. Oh, M. Nakagawa, Light-driven motion of liquids on a photoresponsive surface, *Science*, **2000**, 288, 1624

^[5] T. Todorov, L. Nikolova, T. Tomova, Polarization holography:: a new high-efficiency organic material with reversible photoinduced birefringence, *Appl. Opt.*, **1984**, 23, 4309

^[6] C. Jones, S. Day, Shedding light on alignment, *Nature*, **1991**, 15, 351

^[7] C. Fiorini, F. Charra, A. C. Etilé, P. Raimond, J. M. Nunzi, Photoinduced non-centrosymmetry in azo-polymers using dual-frequency interferences, *Advanced Functional Molecules and polymers, Vol. 3, Electronic and photonic properties*, ed. By H. S. Nalwa, Overseas Publishers Association, **2001**

La stabilité de l'orientation photoinduite dépend entre autre de la température de transition vitreuse du polymère utilisé mais aussi de la façon dont les chromophores sont liés à la chaîne polymère. Les systèmes dits "greffés" (les molécules azoïques sont liées au squelette polymère par liaison covalente) sont généralement préférés aux systèmes dits "dopés" (aucun lien chimique entre les molécules azoïques et le polymère, ces dernières étant simplement mélangées avec le polymère) car la mobilité des molécules azoïques est alors fortement réduite, permettant de conserver la biréfringence pendant plus longtemps. Cette dernière peut être effacée en chauffant le polymère à une température supérieure à sa température de transition vitreuse ou bien en l'éclairant à l'aide d'un faisceau polarisé circulairement, ce qui a pour effet de restaurer une orientation isotrope des molécules azoïques.

Les premières applications de la biréfringence et du dichroïsme photoinduits dans des polymères contenant des molécules azoïques ont été développées au début des années quatre vingt^[8] avec la réalisation d'hologrammes de polarisation, réalisés en faisant interférer deux faisceaux de polarisations $\pm 45^\circ$ ou circulaire gauche - circulaire droite : l'intensité du champ électromagnétique résultant est constante et seule sa polarisation est périodiquement modulée. Ceci conduit à la création d'une anisotropie de l'indice de réfraction modulé. L'holographie de polarisation a ainsi conduit à une augmentation de l'efficacité de diffraction pouvant aller jusqu'à 35%, par rapport à l'holographie ordinaire.

En illuminant un polymère azoïque par un faisceau laser polarisé, l'isotropie initiale des molécules azoïques est brisée et il y a apparition de biréfringence photoinduite, qui peut être effacée soit thermiquement soit optiquement. Ce processus de création et d'effacement de la biréfringence peut être répété plusieurs fois tant que les processus de photodégradation sont évités (par exemple, certaines liaisons permettant l'isomérisation peuvent se casser sous l'effet répété des cycles Trans-Cis-Trans). Du à cette propriété, la biréfringence photoinduite a été proposée pour le stockage optique réversible de données^[5,9,10], permettant ainsi d'effacer et de ré-inscrire des données à volonté.

La biréfringence photoinduite peut aussi être utilisée dans le but de dessiner des guides d'ondes optique^[11,12] utilisés dans le développement de dispositifs actifs et passifs en optique intégrée pour les télécommunications.

Les colorants azoïques apparaissent donc comme de bons candidats pour différents types d'applications et c'est en réalisant l'inscription de réseaux de biréfringence que deux groupes de recherche^[13,14] se sont aperçus qu'il était possible, sous certaines conditions expérimentales, d'observer une modulation périodique sinusoïdale de la topographie du film polymère azoïque.

^[8] P. Rochon, J. Gosselin, A. Natansohn, S. Xie, Optically induced and erased birefringence and dichroism in azoaromatic polymers, *Appl. Phys. Lett.*, **1992**, 60, 4

^[9] J. Eickmans, T. Bieringer, S. Kostromine, H. Berneth, R. Thoma, Photoaddressable polymers: a new class of materials for optical data storage and holographic memories, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1999**, 38, 1835

^[10] S. J. Zilker, T. Bieringer, D. Haarer, R. S. Stein, J. W. Van Egmond, S. G. Kostromine, Holographic data storage in amorphous polymers, *Adv. Mat.*, **1998**, 10, 11, 855

^[11] Y. Shi, W. H. Steier, L. Yu, L. R. Dalton, Large photoinduced birefringence in an optically nonlinear polyester polymer, *Appl. Phys. Lett.*, **1991**, 59, 2935

^[12] C. C. Teng, M. A. Mortazavi, G. K. Boudoughian, Origin of the poling-induced optical loss in a nonlinear optical polymeric waveguide, *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, 66, 667

^[13] P. Rochon, E. Batalla, A. Natansohn, Optically induced surface gratings on azoaromatic polymer films, *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, 66, 2, 136

^[14] D. Y. Kim, S. K. Tripathy, L. Li, J. Kumar, Laser induced holographic surface relief gratings on nonlinear optical polymer films, *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, 66, 10, 1166

2. Structuration optique en champ lointain : la formation de réseaux de surface dans des films polymères azoïques

2.1. Principe de formation des réseaux de surface et caractérisation

C'est en 1995 que les équipes de P. Rochon^[10] et S. K. Tripathy^[11] ont parallèlement mis en évidence la possibilité de pouvoir « inscrire », à température ambiante, des réseaux de surface sur des films de polymères azoïques. Les mêmes effets ont également été observés ultérieurement au laboratoire. Ces réseaux n'étaient pas dus à la biréfringence induite dans le film ni à un photoblanchiment des molécules azoïques. Les longueurs d'ondes utilisées étaient soit de $\lambda=514\text{nm}$ ou 488nm et les puissances d'irradiation inférieures à 100mW/cm^2 , trop faibles pour pouvoir produire des dommages à la surface de l'échantillon comme de l'ablation par exemple. Pour réaliser ces réseaux, une figure d'interférences présentant ainsi une variation d'intensité sinusoïdale était produite à l'aide de deux faisceaux laser polarisés, et incidents sur le film, chaque faisceau faisant un angle θ par rapport à la normale au film. Les modulations de surface ont un profil sinusoïdal et leur périodicité Λ est égale à celle de la figure d'interférences : $\Lambda = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$. Le principe de formation de réseaux de surfaces est représenté sur la figure ci-dessous :

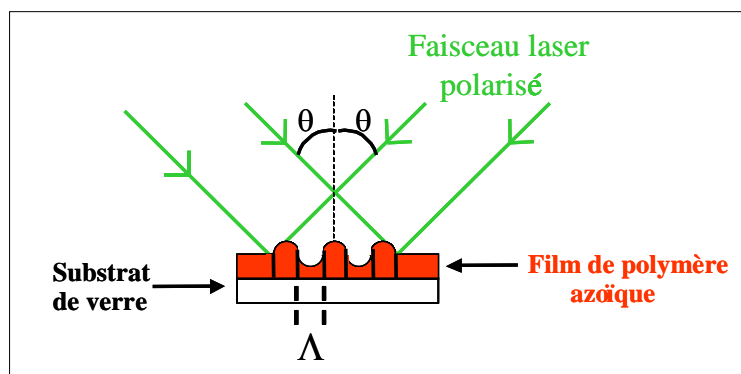


Figure II-5 : Faisceaux lasers polarisés interférant à la surface du film polymère azoïque pour créer un réseau de surface. Λ représente le pas du réseau et θ l'angle d'incidence des faisceaux sur le film.

Les réseaux photoinduits sont généralement caractérisés soit par leur amplitude de modulation, déterminée à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM), soit en évaluant leur efficacité de diffraction. Pour cela, on enregistre classiquement l'efficacité de diffraction (rapport entre l'intensité diffractée dans l'ordre 1 du réseau créé et l'intensité incidente sur le réseau) d'un faisceau laser Hélium-Néon ayant une longueur d'onde de 633nm , c'est à dire en dehors de la bande d'absorption des co-polymères utilisés.

- **Caractérisation des réseaux de surface à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM)**

L'AFM qui est en fonctionnement au laboratoire est un AFM de marque Burleigh, modèle ARIS-3500.

Une pointe en silicium est reliée à un « cantilever » et est amenée suffisamment près des atomes de la surface étudiée afin de subir des forces d'interactions interatomiques (fig.14).

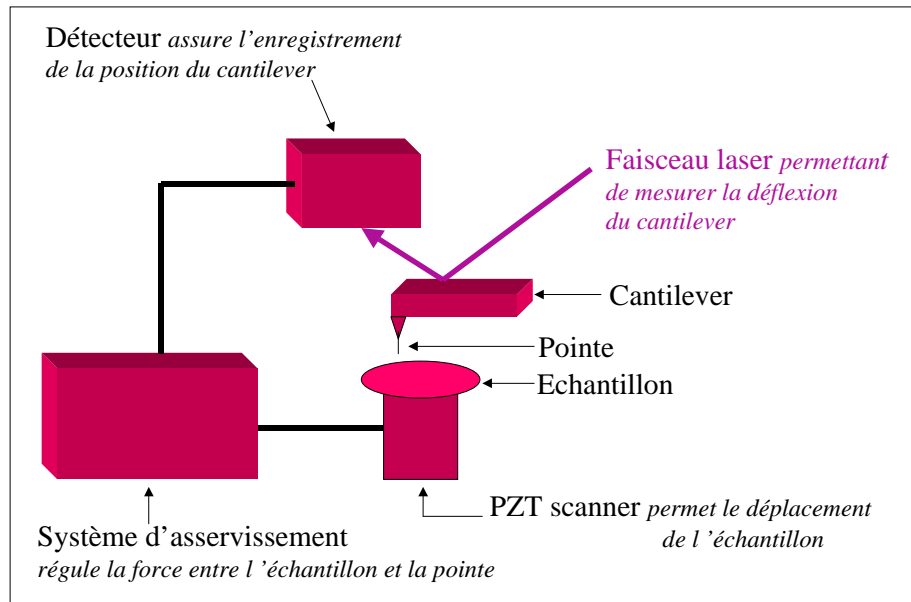


Figure II-6 : Eléments principaux d'un microscope à force atomique

Une force d'interaction de référence est fixée. Le mode de travail est dit à « force constante », c'est à dire que la force d'interaction reste constante au cours du scan.

Lorsque la pointe parcourt la surface (le mode de travail est dit mode « contact » : la pointe touche la surface durant le scan), elle rencontre des variations de relief qui induisent une variation de la force d'interaction. La force mesurée est alors différente de la force de référence. Ces variations topographiques entraînent une déflexion plus ou moins grande du cantilever. La position de ce dernier est enregistrée grâce à un détecteur qui reçoit la réflexion d'un faisceau laser sur la pointe. Afin de garder une force d'interaction constante, le système d'asservissement commande un déplacement vertical de l'échantillon, grâce à un système piézo-électrique sur lequel l'échantillon est posé : la pointe reste fixe. Cela étant fait, le système d'asservissement utilise la nouvelle valeur de la tension appliquée au tube piézo-électrique pour en déduire la hauteur de la modulation (Z).

Le tube piézo-électrique que nous avons utilisé, permet d'étudier une surface maximale de 70 μm par 70 μm avec une amplitude de modulation maximale de 9 μm .

La pointe a une longueur de 10 à 15 μm , son rayon à l'extrémité est de 10 nm.

Le cantilever a une longueur de 442 μm , une largeur de 10 μm et une épaisseur de 2 μm .

L'AFM est posé sur une table à coussins d'air pour éviter les vibrations parasites.

La trame X-Y du scan est décrite sur la figure suivante:

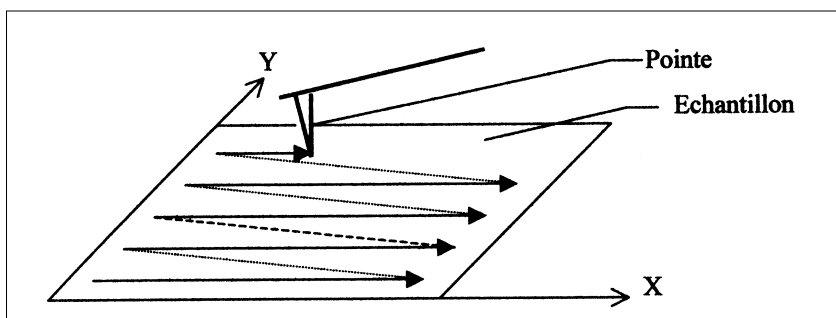


Figure II-7 : l'échantillon se déplace sous la pointe de gauche à droite suivant l'axe X. A la fin de chaque aller suivant l'axe X, l'échantillon est déplacé dans une direction parallèle à l'axe Y. Un nouveau scan selon une ligne parallèle à l'axe X est alors effectué.

Les images ci-dessous représentent les vues en deux et trois dimensions d'un réseau de surface obtenu en utilisant la méthode présentée sur la figure II-5 :

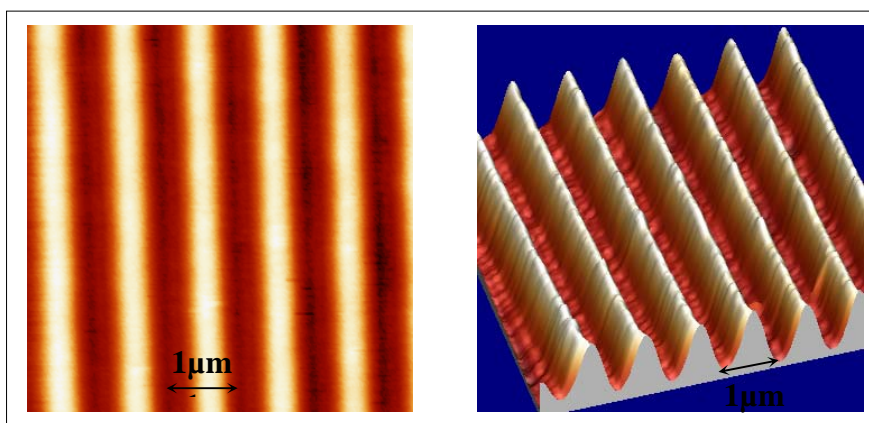


Figure II-8 : A gauche, « vue de dessus », représentée en niveaux de gris, codant les variations topographiques d'un réseau de surface obtenu par le système interférentiel présenté en figure 5 et imagé à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM). A droite, « vue 3D » de ce même réseau de surface.

2.1.1. Les matériaux utilisés

Classiquement, le polymère utilisé pour induire des réseaux de surface est un copolymère possédant un « squelette » de polyméthacrylate de méthyle (PMMA), transparent dans le domaine du visible et absorbant aux longueurs d'onde inférieures à 250nm.

Les molécules azoïques qui sont le plus souvent greffées à la chaîne PMMA (en groupe pendant « side-chain ») portent le nom de Disperse Red One (DR1) : 4-(N-(2-hydroxyethyl)-n-ethyl)-amino-4'-nitroazobenzène. Au laboratoire, nous utilisons plus particulièrement un taux de greffage de 35% en moles, le copolymère final obtenu étant nommé de DR1MA/MMA 35/65. La structure chimique de la molécule de DR1 est représentée sur la figure ci-dessous. C'est avec ce chromophore qu'ont été réalisés les premiers travaux sur les réseaux de surface^[10-11].

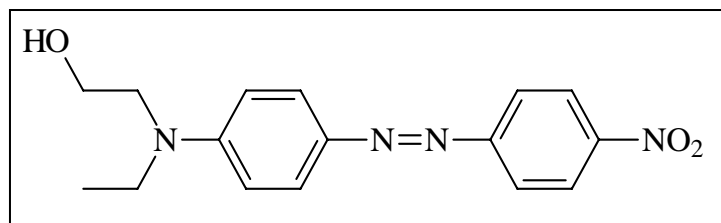


Figure II-9 : Structure chimique de la molécule de DR1

Sur la figure ci dessous sont représentées les formules chimiques du PMMA, ainsi celle du copolymère final obtenu.

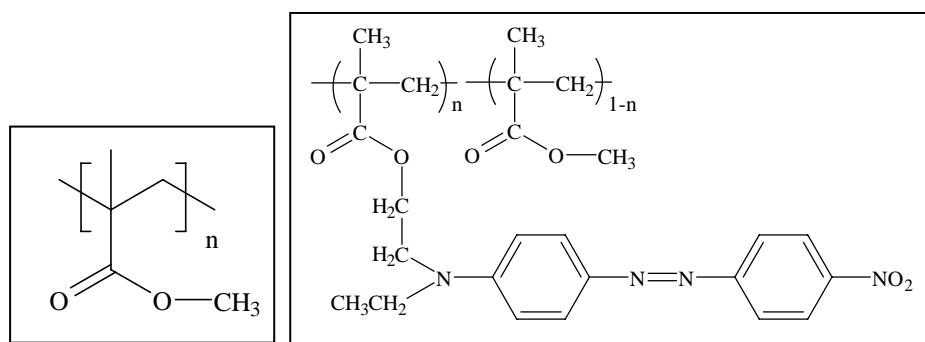


Figure II-10 : Formules chimique du PMMA (à gauche), ainsi que du copolymère final DR1MA/MMA obtenu (à droite).

Le spectre d'absorption d'un film d'épaisseur 350nm de DR1MA/MMA 35/65 est représenté sur la figure ci-dessous. L'absorption maximale se situe à $\lambda \approx 465\text{nm}$.

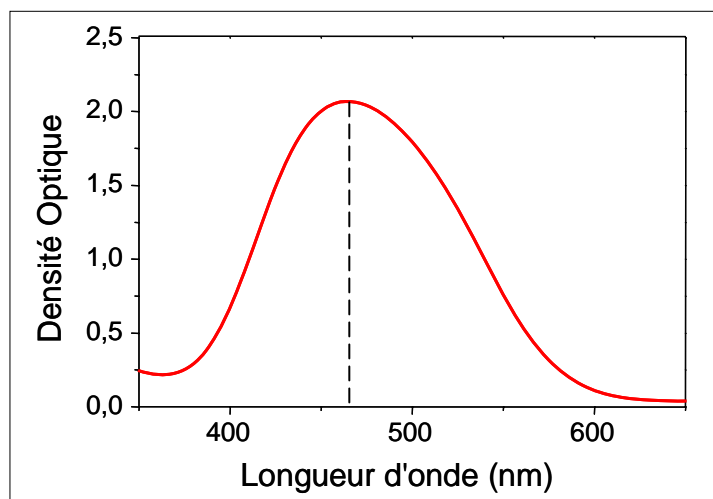


Figure II-11 : Spectre d'absorption d'un film de DR1MA/MMA 35/65 de 350nm d'épaisseur. La ligne noire en pointillée indique la position du maximum d'absorption.

L'indice du copolymère DR1MA/MMA en fonction de la longueur d'onde, déterminé par ellipsométrie au laboratoire d'optique des solides de l'université Paris VI par M^r Frigério Jean-Marc, est donné sur la figure ci-dessous :

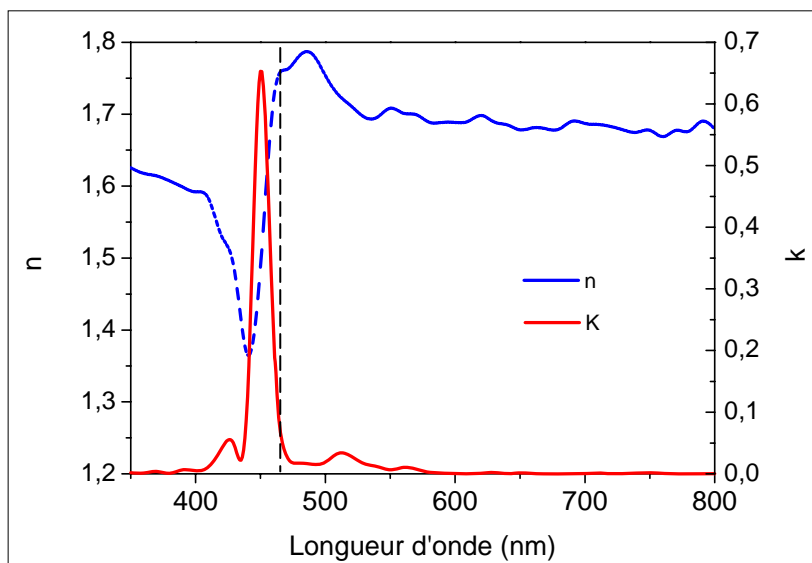


Figure II-12 : Parties réelle n et imaginaire k de l'indice de réfraction $n = n + ik$ du copolymère DR1MA/MMA 35/65, déterminées par ellipsométrie. La ligne noire en pointillée indique la position du maximum d'absorption du copolymère.

- Réalisation de films polymères

Afin d'obtenir des films polymères, les dépôts sont réalisés par centrifugation à partir d'une solution constituée du copolymère dissout dans un solvant, le trichloro-1,1,2-éthane. L'épaisseur et l'homogénéité de la couche dépendent des paramètres de rotation de la tournette, de la viscosité de la solution (donc de sa concentration massique en copolymère) ainsi que de la nature du solvant (tension de vapeur). L'épaisseur du film e peut être reliée à la concentration c de la solution en copolymère ainsi qu'à la vitesse de rotation angulaire ω de la tournette selon l'expression suivante^[15] :

$$e = K \cdot \frac{c^2}{\sqrt{\omega}}$$

ou K est un paramètre dépendant d'interactions microscopiques (chaînes de polymère entre elles et avec le substrat) et devant être déterminé expérimentalement. Cette formule ne donne qu'une indication sur l'épaisseur finale obtenue et n'est valable que dans un domaine restreint. Le fait d'utiliser par exemple des vitesses de rotation trop faibles ou trop élevées entraîne des inhomogénéités d'épaisseur.

^[15] L. F. Thomson, C. G. Willson, M. J. Bowden, Introduction to microlithography, **1983**, ACS Symposium, Series 219, American Chemical Society

2.1.2. Montages expérimentaux

Deux techniques peuvent être utilisés afin de réaliser des réseaux de surface, le montage interférentiel à deux bras ou bien le miroir de Lloyd :

Miroir de Lloyd :

Les longueurs d'ondes ainsi que les puissances indiquées sur le schéma sont celles qui ont été utilisées lors des différentes expériences réalisées dans notre laboratoire. D'autres longueurs d'onde peuvent être utilisées, à condition d'être comprises dans la bande d'absorption de la molécule azoïque. D'après ce que nous avons pu observer, l'utilisation de puissances supérieures à 300mW/cm^2 ne permet pas d'améliorer l'efficacité de diffraction du réseau créé mais peut entraîner une dégradation des chromophores au cours de l'irradiation et conduire à une diminution des amplitudes de modulation.

Le principe est illustré sur la figure ci-dessous :

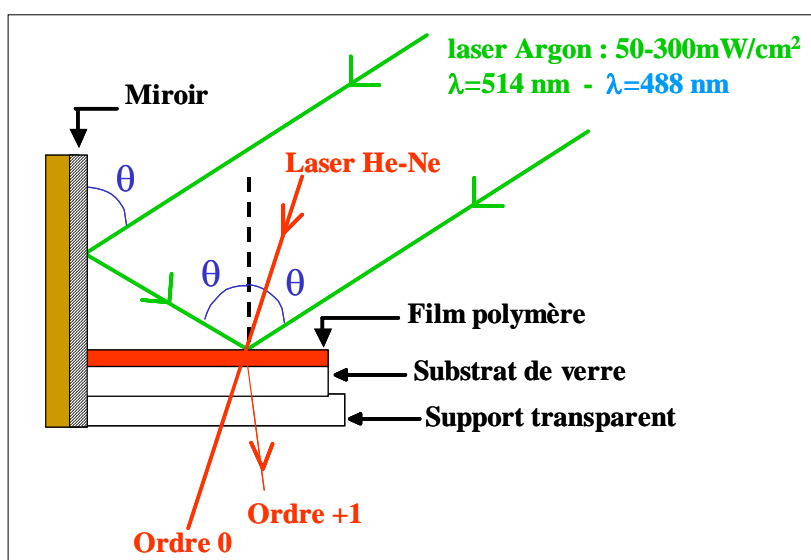


Figure II-13 : Montage du miroir de Lloyd utilisé pour inscrire des réseaux de surface

Un faisceau laser polarisé, étendu par un système afocal, est divisé en deux parties. Une première partie est directement incidente sur le film polymère azoïque. Une seconde partie, vient interférer avec la première partie à la surface du film polymère, après réflexion sur un miroir placé perpendiculairement à l'échantillon. Le pas du réseau est varié en changeant l'angle d'incidence du faisceau laser. Les polarisations des deux parties du faisceau sont contrôlées en plaçant une lame $\lambda/2$ ou $\lambda/4$ en amont du système afocal, ainsi qu'en disposant éventuellement une autre lame $\lambda/2$ sur la partie du faisceau directement incidente sur le film polymère. Les avantages de ce système sont sa simplicité de mise en œuvre ainsi que sa grande stabilité mécanique, utile pour pouvoir enregistrer des réseaux sur de longues durées. L'invariance par translation du montage permet une bonne stabilité dans le temps du système d'interférences. Par contre, il n'est possible avec ce système de ne réaliser des réseaux qu'en bordure de films, où l'épaisseur de ce dernier n'est pas homogène (« effet de bord » suite au dépôt).

Système interférentiel à deux voies :

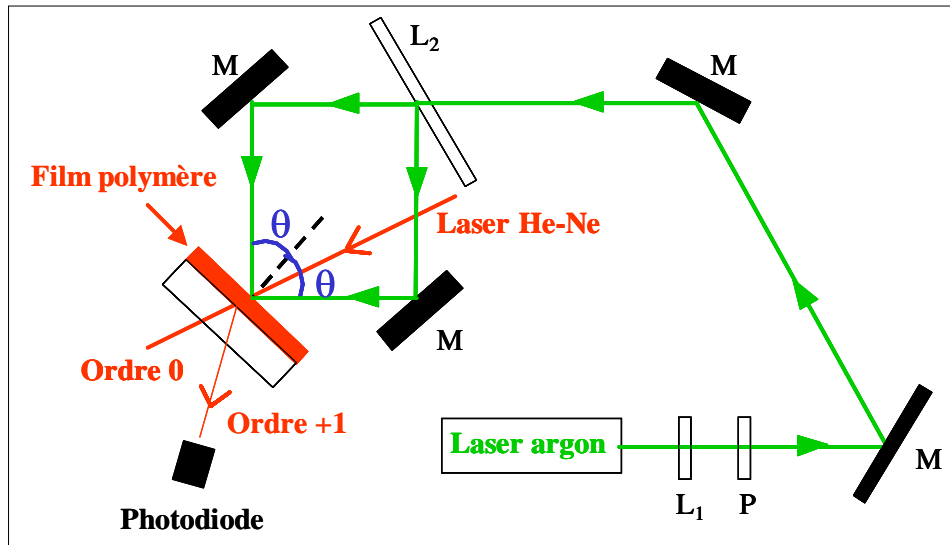


Figure II-14 : Montage interférentiel : L_1 : lame $\lambda/2$ ou $\lambda/4$; P: Polariseur ; M: Miroir

Les interférences sont produites à la surface du film polymère.

L'intensité de l'ordre +1 diffracté par le réseau est enregistrée à l'aide d'une photodiode.

Avec ce montage, le faisceau initial est divisé en deux bras à l'aide d'une lame séparatrice, les deux faisceaux venant ensuite interférer à la surface du film polymère après réflexion sur deux miroirs. L'avantage de ce montage par rapport au miroir de Lloyd est de pouvoir contrôler indépendamment la polarisation, l'angle, et l'intensité de chacun des faisceaux, en plus de pouvoir choisir la zone d'insolation sur le film. La différence de chemin optique entre les deux faisceaux doit être réglée de manière à être inférieure à la longueur de cohérence du laser argon (≈ 26 cm).

Quel que soit le type de montage, miroir de Lloyd ou système interférentiel, les puissances utilisées sont comprises entre 50 et 300 mW/cm² et la longueur d'onde d'irradiation est la raie à 514 nm d'un laser Argon. La polarisation des faisceaux d'écriture que nous avons utilisé le plus couramment est une polarisation P.

2.1.3. Dynamique de croissance des réseaux de surface

La courbe ci-dessous, réalisée au laboratoire, représente l'évolution de l'efficacité de diffraction dans l'ordre 1 d'un faisceau laser He-Ne incident sur un réseau de surface. Les points expérimentaux correspondent aux amplitudes de modulation du réseau, mesurées par AFM, à différents temps d'irradiation. Les films polymères sont des films de DR1MA/MMA 35/65 ayant une épaisseur de 390 nm. La polarisation des faisceaux d'écriture est parallèle au plan d'incidence (P), la puissance d'irradiation est de 300 mW/cm² et le pas du réseau est de 800 nm.

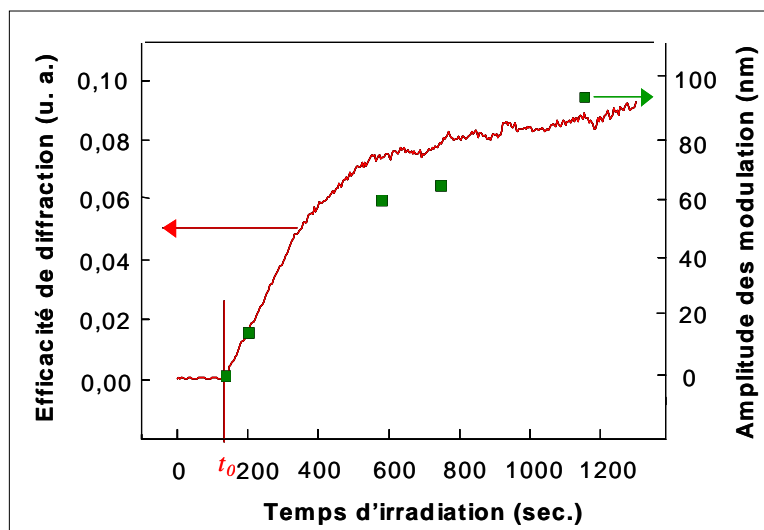


Figure II-15 : Evolution temporelle de l'efficacité de diffraction d'un réseau de surface (courbe) et amplitudes de modulation obtenues pour des temps d'irradiation correspondant (points vert).

L'irradiation du film polymère commence à t_0 . Au cours des premières minutes d'irradiation, la croissance de l'efficacité de diffraction est rapide, puis devient plus lente pour finalement atteindre un plateau correspondant à une saturation (le système d'enregistrement du détecteur étant limité en nombre de points, il n'est pas possible de clairement distinguer cette saturation). Les amplitudes de modulation des réseaux formés, quant à elles, suivent la même dynamique de croissance que l'efficacité de diffraction: une augmentation rapide aux temps courts (quelques minutes) suivie d'une saturation (les points expérimentaux sont seulement indiqués sur une échelle de temps correspondant à celle sur laquelle est enregistrée l'efficacité de diffraction, la saturation n'est alors pas encore clairement observable) pour des temps plus longs. Cependant, pour des temps d'irradiation de quelques secondes, aucune modulation de surface n'est détectable par microscopie à force atomique alors qu'il est toujours possible d'observer un ordre de diffraction. Ceci est en fait due à la présence d'un réseau d'indice (du à de la biréfringence et donc à une réorientation des molécules) se formant durant les premières secondes d'irradiation. Ainsi, pendant cette durée, l'efficacité de diffraction est due à la formation de ce réseau d'indice^[16], alors que pour des temps d'irradiation supérieurs, elle est majoritairement due à la présence d'un réseau de surface, la contribution due au réseau d'indice étant alors très faible.

2.1.4. Comparaison système greffé - système dopé ; influence du taux de greffage

Comme il a été décrit auparavant, deux types de systèmes peuvent être utilisés, les systèmes dopés ou bien les systèmes greffés. Dans le but d'étudier l'influence du greffage des chromophores sur la chaîne polymère, les amplitudes de modulation de réseaux de surface inscrits sur des films réalisés à partir de systèmes dopés et greffés, ont été comparées^[17]. Le

^[16] X. L. Jiang, L. Li, J. Kumar, D. Y. Kim, V. Shivshankar, S. K. Tripathy, Polarization dependent recordings of surface relief gratings in azobenzene containing polymer films, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 68, 19, 2619

^[17] C. Fiorini, N. Prudhomme, G. de Veyrac, I. Maurin, P. Raimond, J.-M. Nunzi, Molecular migration mechanism for laser induced surface relief grating formation, *Syn. Met.*, **2000**, 115, 121

système greffé est le copolymère DR1MA/MMA 10/90 (taux de greffage de 10% en mole de la molécule de DR1). Le système dopé est quand à lui composé de 30% en masse d'un chromophore dérivé du DR1, le DRPR [4-(dibutylamino)-4'-nitroazobenzène], mélangé à du PMMA. Les deux systèmes possèdent approximativement les mêmes températures de transition vitreuse : $T_g \approx 105^\circ\text{C}$ pour le système greffé et $T_g \approx 110^\circ\text{C}$ pour le système dopé. De plus, les films réalisés à partir de solutions des deux systèmes ont les mêmes épaisseurs ($l^{\text{DR1}}=360\text{nm}$, $l^{\text{DRPR}}=340\text{nm}$) ainsi que les mêmes densités optiques à la longueur d'onde d'irradiation de 514nm ($\text{DO}^{\text{DR1}}=0.78$, $\text{DO}^{\text{DRPR}}=0.76$). Les faisceaux sont polarisés P.

Bien que la dynamique de croissance des réseaux soit comparable, les amplitudes de modulation à saturation apparaissent beaucoup plus importante (facteur 5) dans le cas où les chromophores sont greffés au polymère. Un autre avantage des systèmes greffés est la possibilité d'incorporer de plus grandes concentrations de chromophores, car dans le cas de systèmes dopés, étant donné les problèmes de ségrégation de phase, il n'est pas possible de réaliser des concentrations supérieures à 30% en masse. Les résultats présentés par la suite ont donc été obtenus sur des films réalisés à partir de systèmes greffés.

Les différentes expériences menées au laboratoire indiquent que la dynamique de croissance des réseaux de surface dépend du taux de greffage en chromophores. Plus ce taux est élevé (un taux de greffage maximal de 65% en mole a été utilisé), plus les amplitudes de modulation à saturation (40 minutes d'irradiation à la puissance utilisée) sont atteintes rapidement, ces dernières possédant alors des valeurs comparables quel que soit le taux de greffage utilisé (35%, 50% et 65%). Il apparaît cependant que l'utilisation d'un faible taux de greffage (10%) conduit à des amplitudes de modulation moins élevées que lorsque des taux plus importants sont considérés.

2.1.5. Influence de la nature des molécules photosensibles

Différents types de molécules photosensibles ont été utilisées pour tenter d'inscrire des réseaux de surface^[3]. Il a notamment été montré^[18] que l'irradiation d'un film contenant des molécules de colorant absorbantes non isomérisables (rhodamine 6G par exemple) ne pouvait conduire à l'observation d'une modulation périodique de la surface du film. De plus, il a été constaté qu'une structure de la molécule azobenzène comportant de forts groupements accepteurs et donneurs d'électrons favorise la formation de réseaux de surface mais n'est cependant pas un facteur critique pour l'obtention de ces derniers^[18].

La formation de réseaux de surface n'a pu être observée qu'en présence de groupements azobenzènes, les propriétés d'isomérisation et d'anisotropie de ces molécules semblant être un paramètre clef dans l'origine des phénomènes de structuration observés.

^[18] N. K. Viswanathan, D. Y. Kim, S. Bian, J. Williams, W. Liu, L. Li, L. Samuelson, J. Kumar, S. K. Tripathy, Surface relief structures on azo polymer films, *J. Mat. Chem.*, **1999**, 9, 1941

2.2. Influence d'autres paramètres

2.2.1. Mise en évidence d'un transport de matière

Dès les premières observations de réseaux de surface, les différents équipes de recherche ont essayé de déterminer si les maximums d'amplitude d'un réseau correspondait à une frange claire ou bien une frange sombre du réseau d'interférences lumineuses projeté à la surface du film polymère. Ainsi, en 1995^[40], Rochon et al. démontrent en étudiant la figure de diffraction d'un bord d'écran sur un film polymère, que le réseau d'intensité est déphasé de π par rapport au réseau d'amplitude observé à la surface du film.

Puis, en, 1998^[19], Tripathy et al. confirment cette relation en étudiant l'effet d'un faisceau laser gaussien focalisé sur un film polymère azoïque. La déformation de surface observée suite à l'irradiation consiste en un creux entouré d'une surépaisseur, le creux correspondant au centre du faisceau laser gaussien. De plus, l'orientation de cette déformation est dépendante de la polarisation du faisceau incident. Ils concluent que le mécanisme de déformation de surface est lié à la polarisation, que des effets thermiques ne sont pas à l'origine de cette déformation et, plus important, qu'une migration de matière en relation avec la polarisation du laser est à l'origine de cette déformation, ce déplacement de matière se produisant de la zone de haute intensité vers la zone de faible intensité.

Des expériences ont aussi été menées au laboratoire afin de mettre en évidence un transport de matière. Ces dernières ont consisté en l'illumination d'un film polymère azoïque à l'aide d'un réseau de fibres^[20] ou bien encore en focalisant un faisceau laser à la surface de ce film^[17]. Dans ce dernier cas, une très faible modulation de surface ($<10\text{nm}$) est observée. La transmission de l'échantillon irradié a ensuite été observée par microscopie confocale : la transmission plus élevée au centre de la zone d'irradiation a ainsi confirmé qu'un transport de matière se produit des zones de hautes vers les zones de basse intensité lumineuses. (le fait que la modulation de surface soit très faible indique que la variation de densité optique observée provient d'une variation de concentration de molécules, le coefficient d'extinction molaire étant le même quelle que soit la zone considérée).

2.2.2. Influence de la polarisation des faisceaux d'écriture

Un des points importants concernant la formation de réseaux de surface est la dépendance de l'amplitude de modulation en fonction de la polarisation des faisceaux d'écriture. Les premières expériences menées^[21] révèlent que les efficacités de diffraction sont considérablement plus importantes lorsque les deux faisceaux d'écriture sont polarisés P, c'est à dire avec une polarisation parallèle au plan d'incidence ou bien encore perpendiculaire aux franges d'interférences. Des amplitudes de modulation pouvant atteindre 250nm sont obtenues avec un film d'épaisseur initiale 800nm en utilisant une polarisation P, alors qu'une polarisation S ne permet pas de dépasser les 10nm de modulation^[22]. L'utilisation de

^[19] S. Bian, L. Li, J. Kumar, D. Y. Kim, J. M. Williams, S. K. Tripathy, Single laser beam induced surface deformation on azobenzene polymer films, *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, 73, 13, 1

^[20] C. Fiorini, N. Prudhomme, A. C. Etilé, P. Lefin, P. Raimond, J.-M. Nunzi, All-optical manipulation of azo-dye molecules, *Macr. Symp.*, **1999**, 137, 105

^[21] C. J. Barret, P. Rochon, A. Natansohn, Model of laser-driven mass transport in thin films of dye-functionalized polymers, *J. Chem. Phys.*, **1998**, 109, 4, 1505

^[22] X. L. Jiang, L. Li, J. Kumar, D. Y. Kim, V. Shivshankar, S. K. Tripathy, Polarization dependent recordings of surface relief gratings in azobenzene containing polymer films, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 68, 19, 2619

polarisations C_g - C_d (circulaire gauche-circulaire droite) ou bien $\pm 45^\circ$ permet d'obtenir des amplitudes sensiblement supérieures à celles obtenues en polarisation P.

En effet, il est montré que lorsque qu'il y a à la fois variation de l'intensité lumineuse et variation de la polarisation du champ électrique, les réseaux formés ont une efficacité de diffraction ainsi que des amplitudes de modulation beaucoup plus importantes que ceux enregistrés à partir d'un réseaux d'intensité (modulation spatiale de l'intensité dans le plan de l'échantillon) pure ou bien d'un réseaux de phase pure (modulation spatiale périodique de la polarisation). Ainsi, les plus grandes amplitudes de modulation sont obtenues pour les configurations P-P, C_g - C_d , $\pm 45^\circ$.

L'influence de la polarisation lors de l'utilisation du montage dit de Lloyd a aussi été étudiée^[23] et démontre la modification de polarisation de la partie d'un faisceau incident polarisé circulairement se réfléchissant sur le miroir, et ce en fonction de son l'angle d'incidence sur ce dernier. En effet, pour de grands angles d'incidences, une polarisation circulaire devient elliptique avec une orientation de $\pm 45^\circ$ par rapport au plan d'incidence. De plus, pour un angle d'incidence de 77° , le faisceau réfléchi devient polarisé linéairement avec une direction faisant un angle de $\pm 45^\circ$ par rapport au plan d'incidence. Une configuration circulaire gauche-circulaire droite (C_g - C_d) devient en réalité une configuration $\pm 45^\circ$ - C_g ou d. Il est donc nécessaire de faire attention à l'interprétation des résultats obtenus lorsqu'une configuration de type miroir de Lloyd est utilisée avec un faisceau polarisé circulairement.

Une analyse de la polarisation des ordres ± 1 diffractés est aussi menée^[24,25]. Cela permet de mettre en évidence que l'état de polarisation de ces ordres diffractés dépend fortement du temps d'irradiation, ceci du au fait de la formation d'un réseau de biréfringence aux cours du temps d'irradiation puis de l'apparition d'un réseau de surface pour des temps plus longs. Il est aussi démontré que selon la polarisation des faisceaux utilisés^[26], certains réseaux de diffraction peuvent agir comme une lame quart d'onde (réseaux créés avec des polarisations circulaire gauche et circulaire droite) ou bien demie onde (réseaux créés avec des polarisations P et S) sur les premiers ordres diffractés, indépendamment de la longueur d'onde du faisceau sonde utilisée.

Des études ont aussi porté sur les conditions d'effacement de ces réseaux de surface^[27-28] et montrent que dans certaines conditions, il est possible d'effacer optiquement le réseau inscrit en utilisant un faisceau ayant une polarisation appropriée, dépendante de la polarisation des faisceaux d'écriture du réseau. Les résultats obtenus par Labarthe et al.^[29] montrent

[23] F. Lagugné-Labarthe, T. Buffeteau, C. Sourisseau, Inscription of holographic gratings using circularly polarized light : influence of the optical set-up on the birefringence and surface relief grating properties, *Appl. Phys. B*, **2002**, 74, 129

[24] F. Lagugné-Labarthe, P. Rochon, A. Natansohn, Polarization analysis of diffracted orders from a birefringence grating recorded on azobenzene containing polymer, *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, 75, 10, 1377

[25] F. Lagugné-Labarthe, T. Buffeteau, C. Sourisseau, Analyses of the diffraction efficiencies, birefringence, and surface relief gratings on azobenzene-containing polymer films, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 2654

[26] F. Lagugné-Labarthe, T. Buffeteau, C. Sourisseau, Properties of birefringence and surface relief gratings inscribed on azopolymer thin films using various interference patterns, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, **2002**, 4, 5235

[27] S. K. Tripathy, N. K. Viswanathan, S. Balasubramanian, S. Bian, L. Li, J. Kumar, Polarization dependent holographic write, read and erasure of surface relief gratings on azopolymer films, *Multiphoton and light driven multielectron processes in organics: new phenomena, materials and applications*, Kluwer academic publishers, **2000**, 421

[28] X. L. Jiang, L. Li, J. Kumar, D. Y. Kim, S. K. Tripathy, Unusual polarization dependent optical erasure of surface relief gratings on azobenzene polymer films, *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, 72, 20, 2502

[29] F. Lagugné-Labarthe, T. Buffeteau, C. Sourisseau, Optical erasures and unusual surface reliefs of holographic gratings inscribed on thin films of an azobenzene functionalized polymer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, 4, 4020

notamment que pour des réseaux inscrits avec des polarisations P-P, C_g-C_d, ou $\pm 45^\circ$, une polarisation du faisceau d'effacement perpendiculaire aux franges du réseau permet un taux d'effacement plus efficace que lorsque une polarisation parallèle aux franges est utilisée. Ces résultats sont en désaccord avec ceux obtenus par Jiang et al.^[27] et pourraient provenir de la mauvaise détermination de la polarisation des faisceaux d'écriture dans ce dernier cas, ceci dû au fait de l'utilisation d'un miroir de Lloyd.

Il est aussi possible d'effacer thermiquement un réseau en le portant à une température supérieure à la température de transition vitreuse du polymère utilisé. Les différentes expériences menées au laboratoire indiquent cependant que l'effacement est dépendant de l'amplitude de modulation du réseau : les réseaux présentant de fortes amplitudes de modulations ne sont pas totalement effaçables thermiquement, contrairement aux réseaux faiblement modulés.

Grâce à des études en microspectrométrie Raman confocale, Sourisseau et al.^[30,31] ont étudié l'orientation moléculaire locale dans les réseaux et mettent en évidence que cette dernière dépend à la fois de la polarisation du champ incident ainsi que d'effets de diffusion des chaînes polymères qui migrent des creux vers les bosses du réseau.

De par la dépendance de l'inscription des réseaux de surface vis à vis des polarisations des faisceaux d'écriture, il apparaît donc que des effets purement thermiques dus à l'absorption ne peuvent pas être considérés comme étant les principaux responsables de la formation des réseaux de surface. De plus, la possibilité de pouvoir effacer thermiquement en partie le réseau créé exclut l'ablation comme pouvant être responsable de la formation des réseaux de surface.

2.2.3. Influence de l'intensité d'irradiation

Les différentes expériences menées au laboratoire ont permis de constater que quelle que soit l'intensité d'irradiation utilisée (dans une gamme variant de 50mW/cm² à 1W/cm²), la dynamique de croissance de l'efficacité de diffraction est la même : une première phase où l'efficacité augmente progressivement jusqu'à atteindre une saturation pour des temps d'insolation plus élevés. Quelle que soit l'intensité utilisée, pour une même épaisseur de film polymère, les amplitudes de modulation atteintes à saturation ont les mêmes valeurs, la saturation étant atteinte d'autant plus rapidement que l'intensité est élevée. Les amplitudes de modulation des réseaux de surface dépendent donc uniquement de la quantité d'énergie (dose d'énergie) absorbée par le film polymère. Si les intensités d'irradiation sont trop élevées et le temps d'irradiation trop long, un blanchiment de la surface du film polymère peut être observé, conduisant à une diminution des amplitudes de modulation. Ceci peut être causé par une modification de la structure chimique des molécules azoïques, entraînant une diminution des processus d'isomérisation et donc de migration de matière.

Différents groupes de recherche ont aussi étudié cette influence. Kim et al. observent en 1999^[32] que l'efficacité de diffraction dépend uniquement de la dose d'énergie accumulée.

^[30] F. Lagugné-Labarhet, J. L. Bruneel, T. Buffeteau, C. Sourisseau, M. R. Huber, S. J. Zilker, T. Bieringer, Photoinduced orientations of azobenzene chromophores in two distinct holographic diffraction gratings as studied by polarized Raman confocal microspectrometry, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, 2, 5154

^[31] F. Lagugné-Labarhet, T. Buffeteau, C. Sourisseau, Molecular orientations in azopolymer holographic diffraction gratings as studied by Raman confocal microspectrometry, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 5754

^[32] S. Bian, J. M. Williams, D. Y. Kim, L. Li, S. balasubramanian, J. Kumar, S. K. Tripathy, Photoinduced surface deformations on azobenzene polymer films, *J. Appl. Phys.*, **1999**, 86, 8, 4498

Ces observations sont confirmées par d'autres équipes qui, en étudiant la croissance de l'efficacité de diffraction en fonction de la dose d'énergie (produit de l'intensité lumineuse par le temps d'irradiation) accumulée par le film polymère^[33], constatent que pour des intensités d'irradiation supérieures à 10mW/cm^2 , toutes les courbes se superposent.

Ainsi, la formation des réseaux de surface apparaît donc comme dépendante de la dose d'énergie reçue : pour une même dose d'énergie absorbée, les efficacités de diffraction sont équivalentes.

Plus récemment^[26], il a été montré que, en fait, il existe deux régimes de puissance pour l'inscription de réseaux de surface : pour de fortes intensités d'irradiation ($>25\text{W/cm}^2$) le réseau de surface est en phase avec le réseau d'intensité (maximum d'amplitude correspondant aux zones de fortes intensité lumineuses du système d'interférences), alors que pour de faibles intensités, le réseau d'amplitude est déphasé de π par rapport au réseau d'intensité. Ceci est illustré sur la figure ci dessous :

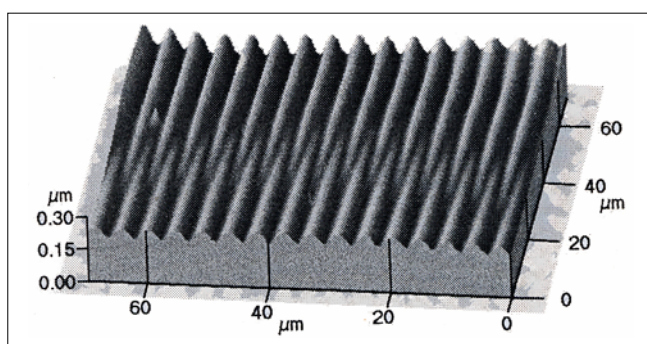


Figure II-16 : Image AFM de la zone de séparation de deux réseaux correspondant chacun à un régime d'intensité différent. Un déphasage de π est observable entre les deux réseaux^[26].

2.2.4. Influence de l'épaisseur du film polymère

Les différentes expériences menées au laboratoire ont permis de constater que les amplitudes de modulation atteintes à saturation peuvent au maximum être équivalentes à l'épaisseur initiale du film polymère azoïque. Ces résultats ne sont cependant observés que pour de grandes valeurs du pas du réseau, de l'ordre du micron, ainsi que pour des épaisseurs de l'ordre de 300nm. Par exemple, à saturation, il est possible d'obtenir une amplitude de modulation de 300 nm pour un film de 300 nm d'épaisseur. En revanche, pour un film d'épaisseur 700nm, des amplitudes maximales de 500nm sont atteintes.

Il est aussi possible d'inscrire des réseaux sur des films très épais de plusieurs microns d'épaisseur, avec des amplitudes de modulation de plusieurs centaines de nanomètres, ce malgré leurs très fortes densités optiques à la longueur d'irradiation.

Lorsque l'épaisseur des films est inférieure à 50nm, de très faibles amplitudes de modulation sont observées ($<10\text{nm}$). Ceci pourrait être expliqué par un effet de tension superficielle à l'interface polymère-verre : il existerait une couche de polymère d'épaisseur minimale qui de par ses interactions avec le substrat, ne permettrait pas le mouvement de matière en surface de la couche.

^[33] T. Fukuda, H. Matsude, T. Shiraga, T. Kimura, M. Kato, N. K. Viswanathan, J. Kumar, S. K. Tripathy, Photofabrication of surface relief grating on films of azobenzene polymer with different dye functionalization, *Macromolecules*, **2000**, 33, 4220

Le rôle de l'épaisseur e de la couche de polymère azoïque sur les amplitudes de modulation a aussi été étudié par d'autres groupes^[34-35-36] : Pour des épaisseurs de film polymère inférieures à 150nm, pour un temps, une intensité d'irradiation et un pas constants, les amplitudes de modulation du réseau varient en e^3 , c'est-à-dire comme le cube de l'épaisseur. Pour des épaisseurs supérieures à 150nm, les amplitudes de modulation continuent d'augmenter, de façon exponentielle. Puis, un phénomène de saturation est observé : les amplitudes de modulation restent constantes quelle que soit l'épaisseur du film polymère (des films d'épaisseurs maximales 1 μ m sont utilisés). Les différentes expériences menées indiquent des amplitudes de modulation à saturation de l'ordre de 100nm pour des films de 1 μ m d'épaisseur.

2.2.5. Obtention de faibles périodes

Un des problèmes rencontré lors de la réalisation de réseaux de surface est l'obtention de petites périodes (inférieures à 300nm) avec des amplitudes de modulation importantes (supérieures à 50nm), les différentes études portant sur les réseaux de surface se faisant généralement à de grandes périodes (supérieures à 800nm) et donc avec de fortes modulations de la surface de l'échantillon.

La figure ci-dessous, obtenue au laboratoire, représente les amplitudes de modulation obtenues, en fonction du pas du réseau. Ces différents réseaux inscrits sont réalisés sur des films d'épaisseur 300nm, avec une intensité d'irradiation identique, et une polarisation parallèle au plan d'incidence (polarisation P). Dans chaque cas, la saturation a été atteinte.

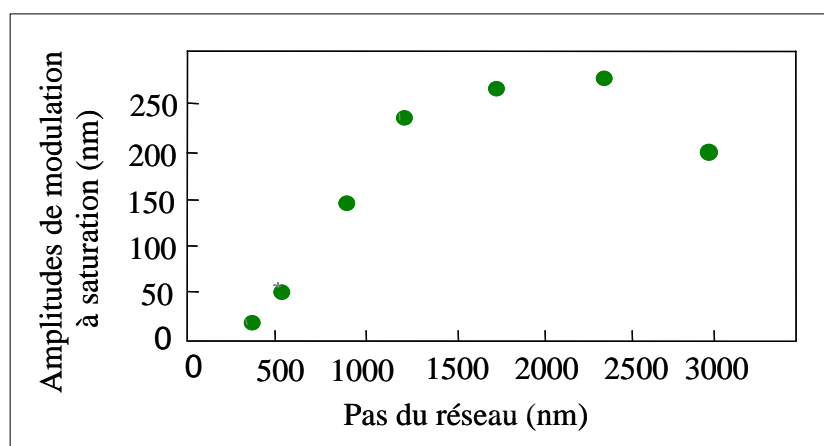


Figure II-17 : Amplitudes de modulation à saturation en fonction du pas du réseau inscrit.

- [34] T. Fukuda, K. Sumaru, T. Yamanaka, H. Matsuda, Photo-induced formation of the surface relief grating on azobenzene polymers: analysis based on the fluid mechanics, *Mol. Cryst. And Liq. Cryst.*, **2000**, 345, 263
- [35] T. Fukuda, H. Matsuda, T. Shiraga, T. Kimura, M. Kato, N. K. Viswanathan, J. Kumar, S. K. Tripathy, photofabrication of surface relief grating on films of azobenzene polymer with different dye functionalization, *Macromolecules*, **2000**, 33, 4220
- [36] C. J. Barret, P. Rochon, A. Natansohn, Model of laser-driven mass transport in thin films of dye-functionalized polymers, *J. Chem. Phys.*, **1998**, 109, 4, 1505

Théoriquement, selon la formule reliant le pas du réseau Λ à l'angle d'incidence θ des faisceaux d'inscription : $\Lambda = \frac{\lambda}{2.n.\sin \theta}$ où λ est la longueur d'onde d'irradiation, n l'indice

du matériau et θ l'angle d'incidence, il est possible d'inscrire des réseaux de pas 250nm pour des incidences rasantes de 90° , ceci en considérant une longueur d'onde de 514.5nm. Comme il peut être observé sur la figure, il est très difficile expérimentalement d'obtenir des périodes inférieures à 400nm, les amplitudes de modulation ne dépassant alors pas les 40nm. Cette décroissance de l'amplitude de modulation peut aussi être observée pour de grandes périodes, supérieures à $2.5\mu\text{m}$, l'optimum semblant se situer à des périodes proches de $2\mu\text{m}$ ou les amplitudes de modulation peuvent atteindre 250nm pour un film d'épaisseur initiale 300nm.

Kim et al. ^[37] ont aussi étudié cette dépendance du pas du réseau sur l'amplitude de modulation de ce dernier et les résultats ne sont pas en accord avec ceux présentés ci-dessus. Dans leur cas, les amplitudes augmentent progressivement jusqu'à une valeur du pas du réseau égale à 800nm, puis diminuent pour des valeurs de pas plus élevées. Barret et al. observent eux un maximum d'efficacité de diffraction pour un pas de l'ordre de 900nm ^[20]. Cependant, ces résultats sont obtenus pour des systèmes polymères différents de celui utilisé dans nos expériences.

Rôle du contraste

D'après la formule précédente, l'obtention de petites périodes implique l'utilisation de grands angles d'incidence, ce qui, dans le cas d'une polarisation parallèle au plan d'incidence des faisceaux d'écriture, a une influence sur le contraste de la figure d'interférences. En effet, dans le cas d'une polarisation P, le contraste de la figure d'interférence projeté à la surface de l'échantillon peut être exprimé par la relation suivante :

$$C = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}} = \left| 1 - 2 \sin^2 \theta \right| = \left| 1 - \frac{\lambda^2}{2\Lambda^2} \right| \quad (1)$$

avec I_{\max} et I_{\min} représentant respectivement les maximums et minimums d'intensité de la figure d'interférences. Ainsi, lorsque l'angle d'incidence augmente (diminution de la période du réseau), la valeur du contraste diminue, étant même égale à 0 pour une incidence de 45° , ce qui correspond à une période de 360nm. Afin d'étudier l'influence du contraste sur les amplitudes de modulation observées, nous avons comparé la variation théorique de ce dernier, calculée à partir de la formule précédente, avec les amplitudes de modulation obtenues pour différents angles d'incidences (et donc différents pas du réseau). La figure ci-dessous représente les points expérimentaux ainsi que la dépendance théorique liée au contraste et calculée à partir de la formule (1) :

^[37] D. Y. Kim, L. Li, X. L. Jiang, V. Shivshankar, J. Kumar, S. K. Tripathy, Polarized laser induced holographic surface relief gratings on polymer films, *Macromolecules*, **1995**, 28, 8835

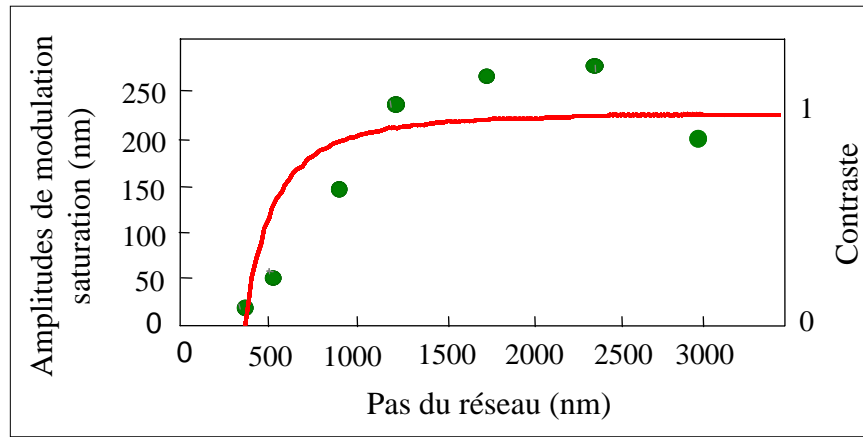


Figure II-18 : Amplitudes de modulation à saturation pour différentes périodes (points) et variation du contraste de la figure d'interférences calculée à partir de la formule (1)(courbe).

La variation du contraste suit grossièrement les variations des amplitudes de modulation, ceci pour des périodes comprises entre 360nm et 2.5μm. Pour des périodes supérieures à 2.5μm, on observe une baisse des amplitudes de modulation alors que le contraste est maximal, le processus de migration moléculaire semblant donc moins efficace aux grandes périodes.

Dans le but d'approfondir la relation entre le contraste de la figure d'interférence et les amplitudes de modulations obtenues, l'influence de l'intensité relative des deux faisceaux d'écriture a été étudiée. Pour cela, la période des réseaux ainsi que l'énergie reçue par le film polymère ont été fixées. Le seul paramètre variant entre deux inscriptions de réseaux consécutives est l'intensité d'un des deux faisceaux par rapport à l'autre. Dans ce cas, le contraste de la figure d'interférences est donné par la formule suivante :

$$C = \frac{2\alpha \cos(2\theta)}{1 + \alpha^2} \quad (2)$$

ou α^2 représente le rapport d'intensité entre les deux faisceaux d'écriture et θ l'angle d'incidence de ces derniers sur le film. La figure suivante représente donc, pour un pas fixé, l'influence de l'intensité relative des deux faisceaux d'écriture sur l'amplitude de modulation.

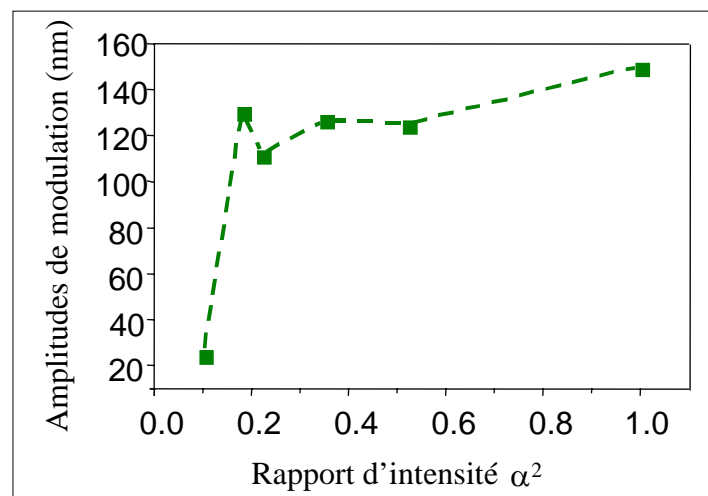


Figure II-19 : Influence de l'intensité relative des deux faisceaux d'écriture sur l'amplitude de modulation.

On peut observer que lorsque que l'intensité d'un des deux faisceaux est trop importante par rapport à l'autre, il n'est pas possible d'obtenir de grandes amplitudes de modulations, ces dernières ne dépassant alors pas les 50nm. Cependant, lorsque le rapport d'intensité est supérieur à 0.2, les amplitudes de modulation semblent atteindre une saturation, les amplitudes maximales étant atteintes dès que le rapport d'intensité est supérieur à 0.5. Dans le cadre de cette étude, il n'a pas été possible de relier la variation du contraste calculée à partir de la formule (2) avec les résultats expérimentaux présentés sur la figure ci-dessus, ce qui tend à prouver que le contraste de la figure d'interférences n'est pas le seul paramètre à considérer afin d'expliquer les amplitudes peu élevées obtenues en réduisant la période des réseaux.

2.2.6. Perspectives d'applications des réseaux de surface

Depuis leur première découverte, les perspectives d'applications des réseaux de surface dans des dispositifs photoniques n'ont cessé de se développer. Ceci est dû à leur grande stabilité temporelle, leur facilité de réalisation ainsi qu'à la possibilité de contrôler leur période ainsi que leur amplitude de façon précise. Une des premières applications étudiée a été le stockage en une seule étape d'une image holographique^[16]. S'il apparaît évident qu'un hologramme puisse être inscrit à la surface d'un film polymère, il a été démontré qu'il était aussi possible d'en inscrire un second sur le même film par simple rotation de ce dernier, l'inscription du second hologramme n'effaçant pas le premier.

Une autre application photonique potentielle des réseaux de surface est le couplage et le découplage de la lumière dans des guides d'ondes. Les réseaux peuvent être inscrits soit sur le film polymère azoïque entier soit en extrémité de fibre. Dans le dernier cas, il s'agit de déposer une petite quantité de solution de polymère azoïque, d'évaporer le solvant puis d'irradier la zone considérée par un profil d'interférences^[38]. Ces réseaux ont aussi été utilisés afin de réaliser une émission laser dans des films périodiquement modulés^[39].

La capacité des réseaux à diffracter la lumière a aussi permis leur utilisation en tant que filtres optiques, soit en sélectionnant des angles d'incidence particuliers^[40], soit en sélectionnant des longueurs d'ondes particulières^[41].

Il est aussi possible de réaliser des masques de phase. Parmi les expériences réalisées dans ce domaine, on peut en particulier citer la suivante^[42] : un premier réseau, servant de masque, est inscrit sur un film polymère azoïque, la polarisation du faisceau d'écriture, d'une longueur d'onde de 488nm, faisant un angle de 45° par rapport à une polarisation perpendiculaire au plan d'incidence (S). Le masque est ensuite répliqué sur un autre film du même polymère par photo-impression, c'est à dire en utilisant un seul faisceau d'une longueur d'onde de 514nm et

^[38] J. Paterson, A. Natansohn, P. Rochon, C. Callender, L. Robitaille, Optically inscribed surface relief diffraction gratings on azobenzene-containing polymers for coupling light into slab waveguides, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 69, 22, 3318

^[39] L. Rocha, V. Dumarcher, C. Denis, P. Raimond, C. Fiorini, J. M. Nunzi, Laser emission in periodically modulated polymer films, *J. Appl. Phys.*, **2001**, 89, 3, 1

^[40] P. Rochon, A. Natansohn, C. Callender, L. Robitaille, Guided mode resonance filters using polymer films, *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, 71, 1008

^[41] P. Rochon, A. Natansohn, Photoinduced motions in azobenzene-based amorphous polymers: possible photonic devices, *Adv. Mat.*, **1999**, 11, 16, 1387

^[42] S. Bian, L. Li, J. Kumar, D. Y. Kim, J. M. Williams, S. K. Tripathy, Single laser beam induced surface deformation on azobenzene polymer films, *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, 73, 13, 1

de polarisation perpendiculaire aux rainures du masque. De par cette configuration de polarisation des faisceaux, le masque n'est pas effacé durant la réplique. La période du réseau répliqué est identique à celle du masque, le réseau créé résultant d'une interférence entre les faisceaux diffractés issus de l'ordre zéro et de l'ordre un.

D'autres applications des réseaux de surface ont également été rapportées, comme par exemple la fabrication de réseaux possédant une non-linéarité de second ordre, réalisés après un processus d'orientation par effet Corona^[43] d'un premier réseau inscrit optiquement. Ainsi, il est possible, grâce à ce réseau de surface particulier, de séparer géométriquement la génération de second harmonique et l'onde fondamentale. Ce type de réalisation a été utilisé pour réaliser du stockage optique de données^[44].

2.3. Les différents modèles proposés

Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer la formation des réseaux de surface, chacun tentant de prendre en compte les différents paramètres expérimentaux gouvernant la formation de ces réseaux. Tous ces modèles s'accordent à dire qu'au niveau macroscopique, un transport de matière ayant lieu sous la température de transition vitreuse est à l'origine des effets observés. Ce transport de masse lui-même induit au niveau microscopique par la photoisomérisation des chromophores azobenzènes. Ce paragraphe présente les principaux modèles développés par les équipes de recherche ayant travaillé sur l'étude des réseaux de surface, ces modèles étant nommés selon le type de phénomène physique qu'ils impliquent.

Influence d'un gradient de pression :

Ce modèle a été développé par Barrett et al.^[14-45] et est basé sur l'existence de gradients de pressions provenant d'une différence de volume entre les formes trans et Cis des molécules azobenzènes, induite lors de leur isomérisation. En effet, les deux formes isomères n'ayant pas la même conformation, le passage de la forme Trans à la forme Cis entraîne une augmentation de volume d'environ 0.2nm^2 . Ainsi, plus le nombre de molécules s'isomérisant est important, plus les forces de pression engendrées sont conséquentes, ce qui conduit à un déplacement de matière des zones de hautes pressions vers les zones de basses pressions. Il est ainsi possible d'expliquer les plus grandes efficacités de diffraction obtenues lors de l'utilisation de faisceaux polarisés circulairement plutôt que linéairement, du fait qu'une polarisation circulaire affecte plus de molécules qu'une polarisation linéaire.

La description mathématique de ce modèle est réalisée en considérant le polymère comme un fluide visqueux incompressible dont le mouvement est gouverné par l'équation de Navier-Stokes. L'épaisseur h du film polymère, sa masse moléculaire M , sa viscosité μ (supposée proportionnelle à M) ainsi que la pression P sont pris en compte et conduisent à une expression de l'évolution temporelle de l'épaisseur du film polymère :

[43] Y. Che, O. Sugihara, C. Egami, H. Fujimara, Y. Kawata, N. Okamoto, M. Tsuchimori, O. Watanabe, Fabrication of surface relief grating with second-order nonlinearity using urethane-urea copolymer films, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1999**, 38, 6316

[44] C. Egami, Y. Kawata, Y. Aoshima, S. Alasfar, O. Sugihara, H. Fujimura, N. Okamoto, Two-stage optical data storage in azo polymers, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2000**, 39, 1558

[45] C. J. Barret, P. Rochon, A. Natansohn, Model of laser-driven mass transport in thin films of dye-functionalized polymers, *J. Chem. Phys.*, **1998**, 109, 4, 1505

$$\frac{\partial h}{\partial t} \propto \frac{h^3}{\mu} \cdot \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} \propto \frac{h^3}{M} \cdot \frac{\partial^2 P}{\partial x^2}$$

où x représente la direction selon laquelle a lieu la distribution d'intensité ou de polarisation. La dépendance théorique du taux d'inscription ($\partial h / \partial t$) variant comme le cube de l'épaisseur du film polymère (h^3) est vérifiée expérimentalement^[21] pour de faibles épaisseurs de films polymères.

Cependant, ce modèle ne permet pas de décrire totalement l'influence de la polarisation, et notamment les différences de modulation observées entre des réseaux inscrits avec un système d'interférences polarisé S-S ou P-P.

Un autre modèle basé sur celui développé par Barrett et al. a été proposé plus récemment par une autre équipe^[46-47]. Par rapport au modèle précédent, les auteurs tiennent compte ici d'une composante selon x (parallèle au plan du film) de la vitesse ainsi que d'une dépendance en y (épaisseur de l'échantillon) de la force responsable du mouvement de matière. Ainsi, l'évolution temporelle de la modulation d'amplitude du film polymère est complètement décrite quelle que soit l'épaisseur initiale du film. Cependant, ce modèle ne tient pas compte de l'influence de la polarisation des faisceaux d'écriture (toutes les expériences sont réalisées avec des polarisations $\pm 45^\circ$).

Existence d'une migration moléculaire :

Ce modèle a été développé au laboratoire en 1998 par Lefin et al.^[48] et correspond à une approche microscopique du phénomène de formation de réseaux de surface.

Schématiquement, ce modèle met en équation le fait qu'en réponse à un profil d'interférences lumineuses, les molécules azoïques fuient les zones de fortes intensités pour aller dans des zones sombres où elles ne sont plus excitées, s'arrêtant donc de migrer.

A partir d'observations expérimentales :

- des faisceaux polarisés P (polarisation perpendiculaire aux franges du réseau) permettent d'obtenir des efficacités de diffraction dix fois plus grandes que celles obtenues avec des polarisations S (polarisation parallèle aux franges)
- la formation de réseaux de surface est uniquement observable lorsque des molécules azoïques sont utilisées,

les auteurs proposent un modèle simplifié ayant pour origine une diffusion anisotrope photoinduite des chromophores azobenzènes.

L'idée principale est que le mouvement de rotation des molécules azoïques lors de leurs cycles successifs d'isomérisation s'accompagne aussi d'un mouvement de translation^[49].

^[46] K. Sumaru, T. Yamanaka, T. Fukuda, H. Matsuda, Photoinduced surface relief gratings on azopolmymer films: analysis by a fluid mechanics model, *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, 75, 13, 1878

^[47] K. Sumaru, T. Fukuda, T. Kimura, H. Matsuda, T. Yamanaka, Photoinduced surface relief formation on azopolmymer films: a driving force and formed relief profile, *J. Appl. Phys.*, **2002**, 91, 5, 3421

^[48] P. Lefin, C. Fiorini, J. M. Nunzi, Anisotropy of the photoinduced translation diffusion of azo-dyes, *Opt. Mat.*, **1998**, 9, 323

^[49] D. B. Hall, A. Dhinojwala, J. M. Torkelson, Translation-rotation paradox for diffusion in glass-forming polymers; the role of the temperature dependence of the relaxation time distribution, *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, 79, 1, 103

Un mouvement à une dimension des molécules est considéré. Suite à leur excitation, les molécules azoïques passent de leur forme Trans à leur forme Cis, puis relaxent vers leur forme Trans après avoir effectué un mouvement de translation d'une longueur moyenne L , dans une direction parallèle à leur axe (figure ci-dessous).

Ce mouvement de translation est anisotrope ce qui signifie que la molécule azoïque a autant de chance de se déplacer dans un sens que dans un autre. C'est une marche aléatoire et en ce sens le mouvement des molécules peut être comparé à celui d'un ver de terre : c'est un mouvement de reptation.

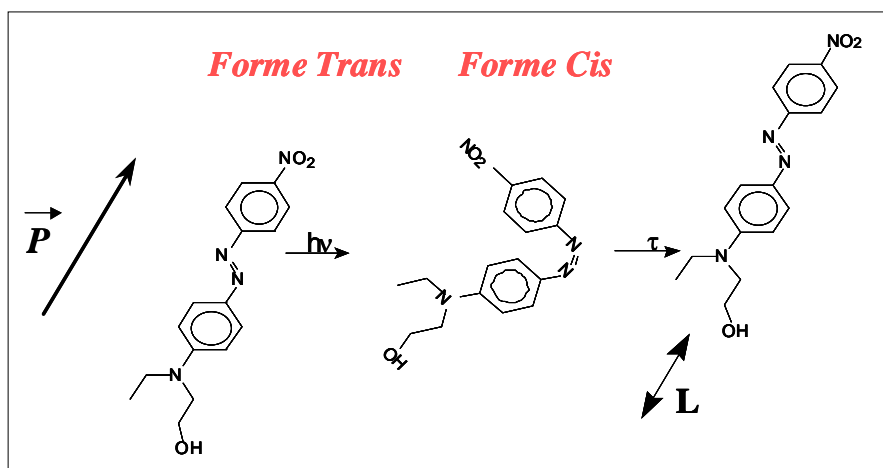


Figure II-20 : Mouvement de translation de la molécule de Disperse red One (DRI) après absorption d'un photon et relaxation thermique vers sa forme Trans.

Les molécules azoïques jouent le rôle de moteurs moléculaires, poussant ou tirant le polymère auquel elles sont greffées, ce qui conduit à un transport de masse photoinduit.

Les effets de surface sont gouvernés par une diffusion en volume des molécules.

Cette approche microscopique est compatible avec l'approche macroscopique développée par Barrett et al..

Bien que simpliste, ce modèle de diffusion moléculaire décrit bien les différences de modulation observées selon que les faisceaux d'écriture sont polarisés S ou P. Dans le premier cas, la polarisation excitatrice a tendance à induire un déplacement de matière dans une direction parallèle aux franges du réseau. Dans le second cas, ce déplacement de matière a lieu perpendiculairement aux franges, selon le gradient d'intensité, c'est à dire des zones éclairées (creux) vers les zones sombres (bosses) ou les molécules ne bougent plus du fait qu'elles ne sont plus excitées. Les amplitudes de modulation sont donc plus importantes dans ce dernier cas.

Influence du gradient du champ électrique :

Ce modèle est proposé en 1998 par Tripathy et al.^[50-51]. Les forces conduisant à la migration des chaînes polymères ont pour origine l'interaction des dipôles des molécules avec le gradient du champ électrique. La force exercée sur les molécules est exprimée de la façon suivante :

$$\text{soit } \begin{aligned} F(r) &= \langle [P(r,t) \cdot \nabla] E(r,t) \rangle \\ F(r) &= \left(P_x \cdot \frac{\partial}{\partial x} + P_y \cdot \frac{\partial}{\partial y} + P_z \cdot \frac{\partial}{\partial z} \right) E(r) \end{aligned}$$

où $\langle \rangle$ représente la valeur moyenne temporelle, $P(r,t) = \epsilon_0 \cdot \chi \cdot E(r,t)$ est la polarisation induite, avec ϵ_0 la permittivité du vide et χ le tenseur de susceptibilité linéaire du milieu. On considère un système de coordonnées tel que le vecteur du réseau est dans la direction \mathbf{x} , \mathbf{y} est dans le plan de l'échantillon et \mathbf{z} est la direction perpendiculaire à ce plan.

Selon ce modèle, la force d'interaction est proportionnelle au gradient d'intensité du système d'interférences. Le gradient d'intensité en lui même ne conduit pas à une déformation de surface à moins de la présence simultanée d'une composante non nulle du vecteur champ électrique dans cette direction, c'est à dire parallèle à l'axe du réseau. Les différences de modulation observées lorsque des polarisations S ou P sont utilisées sont bien expliquées par ce modèle. En effet, dans le cas d'une polarisation S, le champ électrique a une composante nulle selon la direction x (direction du gradient d'intensité), la composante non nulle étant selon y, c'est à dire parallèle aux franges. Il n'y a donc pas de force dans une direction perpendiculaire aux franges du réseau, contrairement au cas d'une polarisation P. Le schéma ci-dessous donne la dépendance spatiale relative des différents termes^[49] :

^[50] J. Kumar, L. Li, X. L. Jiang, D. Y. Kim, T. S. Lee, S. Tripathy, Gradient force: the mechanism for surface relief grating formation in azobenzene functionalised polymers, *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, 72, 17, 2096

^[51] T. Fukuda, H. Matsude, T. Shiraga, T. Kimura, M. Kato, N. K. Viswanathan, J. Kumar, S. K. Tripathy, Photofabrication of surface relief grating on films of azobenzene polymer with different dye functionalization, *Macromolecules*, **2000**, 33, 4220

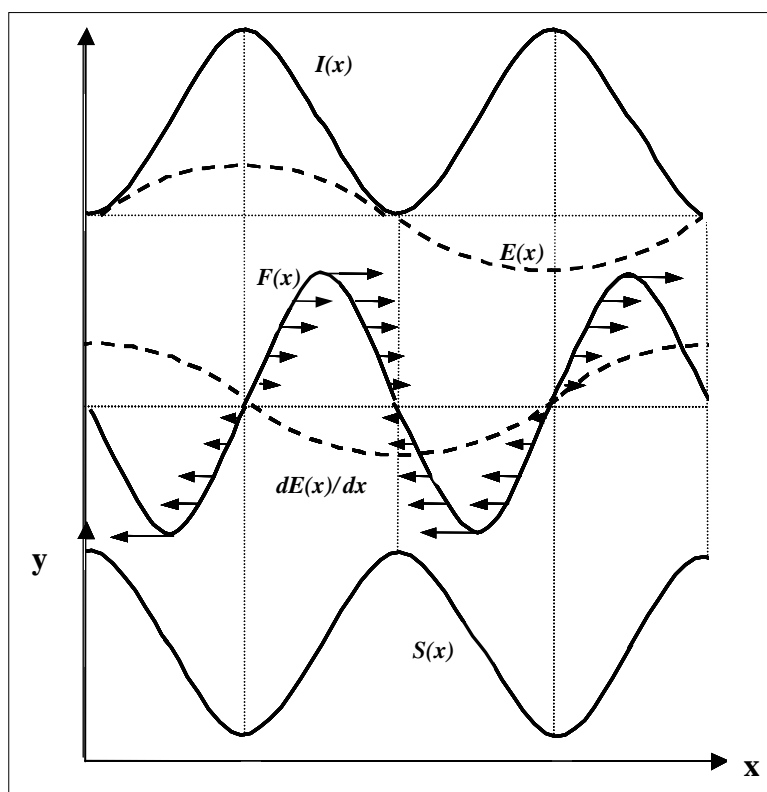


Figure II-21 : Désaccord de phase entre un réseau de surface et le réseau d'intensité

$I(x)$ représente la distribution d'intensité lumineuse créée par l'interférence des deux faisceaux, $E(x)$ est le champ électrique, $dE(x)/dx$ le gradient du champ électrique, $F(x)$ la force exercée sur les chaînes polymères et $S(x)$ le profil du réseau de surface formé. Le gradient du champ électrique change de signe lorsque l'intensité $I(x)$ présente un extremum, ce qui change donc aussi le signe de la force s'exerçant sur les molécules. Ainsi, comme on peut le remarquer sur la figure ci-dessous, aux maximums des variations d'intensité, les molécules sont poussées dans des directions opposées ce qui se traduit par la formation d'un creux à la surface du film polymère. A l'opposé, aux minimums d'intensité, les molécules sont tirées des deux cotés dans la même direction et s'entassent, créant ainsi une bosse. Le réseau de surface formé est déphasé de 180° par rapport au réseau d'intensité.

Afin de démontrer que le processus de transport de polymère (et donc la formation de réseaux de surface) est initié à la surface du film pour ensuite continuer à travers le volume de ce dernier au fur et à mesure que les couches polymères sont creusées, le rôle de la surface libre (interface air-polymère) est étudié^[52]. De fines couches de polyélectrolyte sont successivement déposées à la surface libre du polymère azoïque, celui-ci étant ensuite irradié par un profil d'interférences. Il est alors observé que les amplitudes de modulation diminuent au fur et à mesure que le nombre de couches déposées augmente (une épaisseur de 25nm conduit à la formation d'un réseau de biréfringence, sans aucune modulation de la surface), confirmant ainsi le fait que le mécanisme responsable de la formation de réseaux d'amplitude est initié à la surface libre du film polymère. Ce modèle ne tient pas compte de la nature du matériau, et plus particulièrement du fait que seules des molécules azoïques conduisent à la formation de réseaux de surface.

^[52] N. K. Viswanathan, S. Balasubramanian, L. Li, J. Kumar, S. K. Tripathy, Surface initiated mechanism for the formation of relief gratings on azo-polymer films, *J. Phys. Chem.*, **1998**, 102, 6064

De plus, les très faibles forces (forces dues à la pression de radiation) s'exerçant sur les molécules azoïques apparaissent difficilement compatibles avec l'ordre de grandeur des distances sur lesquelles un déplacement de matière est expérimentalement observé.

Théorie du champ moyen :

Ce modèle proposé par T. G. Pedersen et al. ^[53,54] tient compte d'effets coopératifs. Il est basé sur une théorie du champ moyen qui a tout d'abord été développé afin de décrire l'anisotropie photo-induite dans des polymères à cristaux liquides, puis ensuite étendue afin de décrire la formation de réseaux de surface. Le point essentiel de cette théorie repose sur l'hypothèse que chaque chromophore est sujet à un potentiel moyen dû à l'influence des autres chromophores voisins. Ainsi, un chromophore contenu dans un volume donné aura tendance à s'aligner parallèlement à l'orientation moléculaire préférentielle du volume considéré. Le film polymère est donc divisé en différents domaines d'orientation, la force d'interaction entre ces derniers conduisant à un transport de matière. Un paramètre d'ordre dont la valeur est fonction de la polarisation des faisceaux d'écriture est défini et décrit l'orientation dans les différents domaines considérés. Dans ce modèle, la force rendant possible le déplacement de matière n'est pas due à la photo-isomérisation elle-même, mais plutôt au paramètre d'ordre, les molécules tendant à migrer dans des domaines ayant un paramètre d'ordre plus élevé. (ce paramètre est égal à 0,5 pour une polarisation linéaire et à 1 pour une polarisation circulaire). Ce sont les variations spatiales de ce paramètre qui sont responsables de la force agissant sur les chromophores.

Ce modèle rend bien compte des différences de modulation observées en fonction des polarisations utilisées pour inscrire le réseau, mais ne permet pas d'expliquer le déphasage de π observé entre le réseau d'intensité et le réseau d'amplitude. Selon ce modèle, les maxima de lumière correspondent aux maxima d'amplitude, ce qui est en désaccord avec les observations expérimentales.

Réorientation statistique :

Bublitz et al. proposent un modèle basé sur une réorientation statistique des chaînes latérales du polymère suite aux cycles de photoisomérisation Trans-Cis-Trans des molécules azoïques insérées dans ces chaînes. En faisant l'hypothèse que le volume de l'échantillon est conservé au cours de la déformation de matière (hypothèse expérimentalement vérifiée par les auteurs^[55]), il est montré qu'il peut y avoir contraction ou expansion du polymère selon la direction du champ électrique.

Des simulations réalisées dans le cas de l'irradiation par un faisceau gaussien polarisé linéairement indiquent que pour de faibles énergies incidentes, il y a formation d'un trou central entouré de deux bosses orientées selon la direction de polarisation de la lumière. Lorsque l'énergie est augmentée, une bosse apparaît au centre du trou, cette dernière provenant selon les auteurs, d'un retour de matière des bosses latérales vers le centre du trou. L'irradiation par un faisceau polarisé circulairement conduit à la formation d'un trou central

^[53] T. G. Pedersen, P. M. Johansen, N. C. R. Holme, P. S. Ramanujam, Mean-field theory of photoinduced formation of surface reliefs in side-chain azobenzene polymers, *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, 80, 1, 89

^[54] T. G. Pedersen, P. M. Johansen, Mean-field theory of photoinduced molecular reorientation in azobenzene liquid crystalline side-chain polymers, *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, 79, 13, 2470

^[55] D. Bublit, M. Helgert, B. Fleck, L. Wenke, S. Hvilsted, P. S. Ramanujam, Photoinduced deformation of azobenzene polyester films, *Appl. Phys. B*, **2000**, 70, 863

entouré d'un halo circulaire. Ces résultats sont en accord avec les résultats expérimentaux observés par Tripathy et al.^[32].

Des simulations sont aussi menées dans le cas de la formation de réseaux de surface en utilisant différentes configurations de polarisation des faisceaux d'écriture. Que ce soit en considérant une expansion ou une contraction du polymère selon la direction du champ électrique, les résultats des simulations obtenus sont là aussi en accord avec ceux provenant d'expériences.

Ce modèle dont le mécanisme est purement statistique permet donc de vérifier plusieurs observations expérimentales, et plus particulièrement celles obtenues par un faisceau gaussien polarisé linéairement. Cependant, le mécanisme microscopique (à l'échelle de la molécule) conduisant à la déformation photoinduite du film polymère n'est pas pris en compte.

2.4. Conclusion

De par le volume d'articles disponibles dans la littérature, il apparaît évident que les réseaux de surface ont fait et font encore l'objet de nombreuses études, notamment grâce à la diversité des molécules azoïques pouvant être créées mais aussi de par les nombreuses applications photoniques potentielles pour lesquelles ces réseaux photoinduits peuvent apporter des solutions intéressantes. Il est désormais reconnu que leur formation requiert l'utilisation de molécules azoïques, préférentiellement greffées à la chaîne polymère afin d'obtenir de meilleures amplitudes de modulation. L'amplitude des modulations induites apparaît comme principalement dépendantes de la polarisation des faisceaux d'écriture ainsi que de l'énergie absorbée par le film polymère. Les différents modèles proposés pour expliquer la formation des réseaux de surface s'accordent sur l'existence d'un phénomène de migration de matière, cette migration résultant soit des cycles successifs d'isomérisation des molécules azoïques dus à l'interaction de ces dernières avec la lumière, soit de l'interaction entre les dipôles des molécules avec le gradient du champ électrique. Cependant, aucun de ces modèles ne peut actuellement à lui seul décrire l'ensemble des phénomènes expérimentaux observés.

La réalisation de réseaux de surfaces apparaît donc comme une méthode de structuration peu coûteuse, souple, rapide ainsi que simple d'utilisation. Cependant, cette technique de structuration reste pour l'instant uniquement développée au sein de laboratoires, contrairement à certaines méthodes de lithographie optique décrites précédemment et développées industriellement.

Cette dernière partie a consisté en un rappel des principes de différents modèles déjà proposés afin d'expliquer la formation de réseaux de surface. Une description détaillée de façon plus extensive n'a pas été effectuée du fait qu'à priori, le phénomène d'autostructuration photoinduite de la surface de films polymère, dont l'étude est le sujet de cette thèse, ne peut être prédit par ces modèles et résulte donc d'un phénomène différent.

A la vue des différents résultats expérimentaux présentés précédemment, il apparaît que l'obtention de structures de périodes inférieures à cinq cent nanomètres avec des amplitudes de modulation importantes est encore difficilement réalisable par cette méthode interférentielle, ce pour des raisons encore mal comprises.

Il apparaît cependant intéressant en vue d'applications et notamment pour du stockage optique de données, de pouvoir développer des méthodes de structuration optiques permettant d'inscrire des motifs de résolution inférieure à la centaine de nanomètres en s'affranchissant donc de la limite de résolution donnée par le critère de Rayleigh, mais aussi de pouvoir caractériser des structures de si petites dimensions. Ce type de techniques, dites de microscopie optique en champ proche, est brièvement présentée dans la dernière partie de ce second chapitre, un intérêt plus particulier étant porté sur les résultats obtenus par différents groupes concernant la structuration en champ proche de films polymères azoïques

3. Microscopie et structuration optique en champ proche ^[56]

Le principe de la microscopie en champ proche repose sur le fait que l'interaction d'un faisceau lumineux avec un objet donne naissance à deux types d'ondes : des ondes radiatives, encore appelées progressives, se propageant de la source émettrice vers le détecteur, et des ondes non radiatives qui restent localisées, confinées au voisinage immédiat de l'objet. Ce sont ces dernières, encore connues sous le nom d'ondes évanescentes, qu'il est nécessaire de détecter afin de pouvoir accéder aux très fines structures spatiales de l'objet, inférieures en taille à la demi longueur d'onde. Cela va être possible en approchant une sonde (à une distance du motif à imager inférieure à la longueur d'onde) capable de transformer ces ondes évanescentes en ondes progressives, sonde devant donc être de taille inférieure à la longueur d'onde. En effet, une surface dont on approche à une distance inférieure à la longueur d'onde une source lumineuse de taille réduite, va être soumise aux composantes évanescentes de la lumière émise par cette source. Il est alors possible de localement illuminer la surface d'un échantillon, photosensible par exemple, et d'étudier les modifications photo-induites à la surface de ce dernier par cette nano-source de lumière. Il est ensuite possible de visualiser les modifications induites en balayant la surface de l'échantillon à l'aide de la même sonde, recueillant ainsi une image optique ou bien topographique. C'est cette seconde application, et plus particulièrement la modification induite par le champ proche optique à la surface de films polymères azoïques, qui a été étudié dans le cadre de la structuration optique en champ proche. Cette application a plus particulièrement fait l'objet des travaux de thèse de N. Landraud^[57] ainsi que de travaux menés par F. Dhili^[58] et R. Bachelot^[59].

3.1. La détection du champ proche optique

La microscopie optique en champ proche va chercher à détecter à la fois les ondes progressives et évanescentes diffractées par l'objet. L'amplitude de ces dernières diminuant de façon exponentielle au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'objet, il faut pouvoir approcher le détecteur le plus près possible de l'objet. En pratique, comme nous le verrons plus tard, le détecteur est constitué d'une pointe qui balaye la surface à observer à quelques nanomètres de distance. La résolution dépend donc de la distance pointe-surface, plus cette distance sera faible, plus il sera possible d'accéder aux petits détails de l'échantillon à imager. C'est donc la propagation elle même qui est responsable de la perte d'information prévue et démontrée par Rayleigh.

La détection du champ proche optique est en fait basée sur le théorème de réciprocité : si une onde progressive peut être diffractée sous forme entre autre d'ondes évanescentes par un objet

^[56] D. Courjon, C. Bainier, La microscopie optique en champ proche-théorie et applications, *Springer-Verlag Ed.*, **2001**

^[57] N. Landraud, Nanostructuration optique de films sol-gel photochromiques par microscopie en champ proche, *Thèse de l'école polytechnique*, **2002**

^[58] F. H'Dhili, R. Bachelot, A. Romyantseva, G. Lerondel, P. Royer, Nano-patterning photosensitive polymers using local field enhancement at the end of apertureless SNOM tips, *J. of Microscopy*, **2003**, 209, 214

^[59] R. Bachelot, F. H'Dhili, D. Barchiesi, G. Lerondel, R. Fikri, P. Royer, N. Landraud, J. Peretti, F. Chaput, G. Lamel, J. P. Boilot, K. Lahlil, Aperture near field optical microscopy: A study of the local tip field enhancement using photosensitive azobenzene-containing films, *J. Appl. Phys.*, **2003**, 94 (3)

de dimensions inférieures à la longueur d'onde, alors, cet objet peut de la même façon diffracter une onde évanescente sous forme d'onde progressive.

Deux paramètres apparaissent donc comme importants dans le but d'obtenir la meilleure résolution en microscopie optique en champ proche :

- la taille de la sonde qui va venir perturber les ondes évanescentes à la surface de l'échantillon. Plus celle-ci sera petite, plus les détails de petites dimensions de l'objet pourront être « imagés ».
- La distance sonde-échantillon. Plus celle-ci est petite, plus il sera possible de recueillir les détails fins de l'objet, confinés à la surface de l'échantillon, ceci de part les propriétés des ondes évanescentes.

3.2. Les différents types de sondes utilisées

Les sondes à ouverture

Elles sont constituées d'une fibre optique monomode étirée puis métallisée, ou bien attaquée chimiquement. Suite à ces opérations, l'extrémité de la fibre présente une ouverture optique de quelques dizaines de nanomètres, les flans de l'ouverture étant métallisés. Lors de la conception de ces pointes, un compromis doit être trouvé entre la réalisation de pointes de grandes tailles ce qui permet d'augmenter le signal transmis, et la résolution que l'on veut obtenir, celle-ci diminuant en réduisant la taille de l'ouverture.

Ces sondes peuvent être utilisées de deux façons différentes dans les montages :

- Pour pouvoir illuminer localement l'échantillon (mode illumination), le champ progressif résultant de l'interaction locale est ensuite collecté en champ lointain, soit en réflexion ou bien en transmission, ceci à l'aide d'un objectif de microscope.
- Pour détecter les ondes évanescentes générées à la surface de l'échantillon suite à une irradiation en champ lointain (mode collection). Le champ collecté par l'ouverture de la sonde est rendu propagatif à cause de cette interaction en champ proche, et est collecté à l'autre extrémité de la fibre, suite au guidage dans cette dernière.

Les sondes sans ouverture

Ces sondes sont traditionnellement utilisées en microscopie à force atomique (AFM) ou bien en microscopie à effet tunnel (STM) et sont généralement en silicium ou bien en tungstène. Les pointes en silicium, solidaires d'un levier, sont réalisées par les techniques de photolithographie utilisées dans l'industrie de la micro-électronique. Il en découle une fabrication de masse, avec un faible coût de revient et une grande reproductibilité.

Les sondes en tungstène sont facilement adaptables sur les microscopes à sonde locale et peuvent être utilisées à la fois pour la microscopie à force atomique, la microscopie optique en champ proche ou bien la microscopie à effet tunnel. En microscopie optique en champ proche, des pointes en tungstène sont régulièrement utilisées, le tungstène permettant

l'utilisation de sources lumineuses sur une large gamme spectrale allant de l'UV à l'infrarouge lointain, mais aussi une utilisation en mode AFM ou STM.

Les sondes sans ouverture permettent donc d'obtenir des pointes de taille atomique, ce qui laisse à penser que ce type de sonde permet d'obtenir de meilleures résolutions que lors de l'utilisation de sondes à ouverture. Néanmoins, lors de l'utilisation de sondes sans ouverture, l'éclairage se fait en champ lointain et un des problèmes est donc de pouvoir extraire le signal contenant l'information du fond continu lumineux provenant de cet éclairage. Avec ce type de sondes sans ouverture, il est à la fois possible d'éclairer l'échantillon en champ proche et récolter grâce à un détecteur placé en champ lointain les ondes progressives issues de la perturbation des ondes évanescentes par la pointe, mais aussi éclairer la pointe en champ lointain, les ondes évanescentes qu'elle diffracte étant alors transformées en ondes progressives par l'objet et recueillies en champ lointain.

3.3. Les différents montages utilisés en microscopie optique en champ proche

Depuis 1984, un grand nombre de configurations différentes de montages de microscopes optique en champ proche se sont développées, utilisant par exemple différentes configurations d'éclairage de l'échantillon (en transmission ou en réflexion), différentes sondes de natures différentes (à ouverture ou non), utilisées dans différents modes (collection, perturbation ou bien illumination). Bien que beaucoup de techniques de microscopie en champ proche soient disponibles, la configuration du montage utilisé va en fait seulement dépendre de l'application envisagée^[51]. Le but n'est pas ici de présenter les nombreux et différents types de montages de microscopie en champ proche existant, et un état de l'art détaillé de ces expériences peut être trouvé dans « D. Courjon, C. Bainier, La microscopie optique en champ proche-théorie et applications, Springer-Verlag Ed., 2001 ».

3.4. Structuration de matériaux organiques

Les diverses configurations possibles d'utilisation de la microscopie optique en champ proche, que ce soit en transmission ou réflexion, ainsi que les différents types de sondes disponibles (à ouverture ou sans ouverture, métallisées ou non) et de modes d'utilisations différents (collection ou illumination), font que de nombreuses applications se sont développées autour de l'utilisation du champ proche optique^[51]. Du fait des matériaux utilisés ainsi que de la thématique étudiée lors du travail de recherche effectué durant cette thèse, nous nous intéresserons plus particulièrement dans cette partie à la structuration optique en champ proche de matériaux organiques azoïques et plus particulièrement aux résultats obtenus par différents groupes, bien que d'autres matériaux, photochromiques^[60], à changement de phase^[61], métaux^[62]... aient aussi été utilisés.

Les échantillons utilisés sont des films minces de matériaux composites synthétisés par le procédé sol-gel, et comprenant des molécules de DR1 (molécule azoïque dont les propriétés

^[60] M. Hamano, M. Irie, Rewritable near field optical recording on photochromic thin films, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1996**, 35, 1764

^[61] R. Kim; J. H. Park; W. Jhe, Near-field optical recording by reflection mode near field scanning optical microscope, submicron sized marks and their thermodynamic stability, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2000**, 39, 984

^[62] J. Jersch, K. Dickman, Nanostructure fabrication using laser field enhancement in the near field of a scanning tunneling microscope tip, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 68, 6, 868

optiques ont été présentées précédemment dans ce chapitre), films dans lesquels les molécules azoïques ont une mobilité suffisante pour subir des cycles de photo-isomérisation (sol-gel dit « mou » où la réticulation n'est pas totale), ou bien films minces organiques constitués de molécules de Disperse Red One (DR1) greffées par liaison covalente au squelette du polymère polyméthylméthacrylate (PMMA).

Une des premières expériences menée par N. Landraud^[51] a été de comparer l'effet d'une irradiation en champ proche de ce type d'échantillon, par rapport à une irradiation en champ lointain, ceci en irradiant avec une longueur d'onde de 568nm à travers l'extrémité d'une pointe de fibre optique métallisée. Les résultats sont illustrés sur la figure ci-dessous:

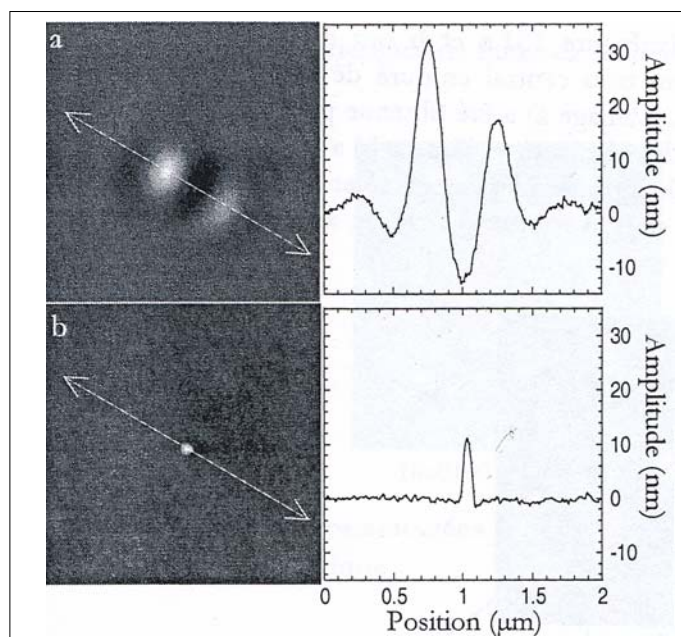


Figure II-22 : Vues de dessus (gauche) et de profil (droite) des résultats d'une irradiation en champ lointain (haut) et en champ proche (droite) de films composites réalisés à partir de la technique sol-gel. L'orientation de la flèche indique la direction de polarisation de la lumière.

L'illumination en champ lointain a été réalisée en reculant la pointe de l'échantillon de 130nm par rapport à sa position en champ proche (la distance de passage champ proche-champ lointain est considérée comme étant égale à $\lambda/2\pi$).

Les résultats obtenus^[51] en champ lointain (60s d'irradiation, densité de puissance de 2mW/cm² sur un film d'épaisseur 40nm) peuvent être expliqués par les mécanismes invoqués lors de la formation de réseaux de surface. En effet, à l'endroit correspondant au maximum de lumière sortant de la fibre on observe un creux à la surface du film, celui-ci étant entouré de deux bosses orientées selon la direction de polarisation de la lumière. L'ensemble bosses et creux ayant une dimension de l'ordre de la longueur d'onde.

Si l'on se place dans le cas d'une irradiation en champ proche (60s d'irradiation, densité de puissance de 5W/cm² sur un film d'épaisseur 75nm), seul un plot central est observé, de largeur à mi-hauteur 60nm, dont la forme est indépendante de la direction de polarisation de la lumière. Les mêmes observations ont pu être faites sur des films de DR1-co-MMA^[63]. Ces observations sont en opposition aux phénomènes observés lors de la formation de réseaux de surface ou des creux de matière correspondent aux maximums d'intensité lumineuse, et sont

^[63] S. Davy, M. Spajer, Near-field optics: snapshot of the field emitted by a nonosource using photosensitive polymer, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 69, 3306

à rapprocher de résultats semblables déjà observés par Tripathy et al.^[30] en utilisant un faisceau laser gaussien unique polarisé et focalisé à la surface d'un film polymère azoïque (cependant, les densités de puissance utilisées étaient beaucoup plus importantes dans ce dernier cas).

Bien que l'origine de la formation de ce plot lors d'une irradiation en champ proche ne soit pas expliquée, les auteurs excluent un phénomène thermique comme pouvant en être responsable (augmentation linéaire de la hauteur du plot en fonction de la dose d'énergie incidente et largeur à mi-hauteur constante). De plus, du fait que ce plot peut être effacé optiquement lorsque la nanosource de lumière présente des fuites de lumière conduit les auteurs à exclure un processus de photoblanchiment ou photoablation comme pouvant être responsable de l'apparition de ce plot. Un autre problème intervenant dans l'interprétation des résultats obtenus est la répartition du champ électromagnétique en sortie de fibre, actuellement mal connu.

Des expériences menées sur des échantillons de DR1-co-MMA ont aussi été réalisées en utilisant non plus une pointe de fibre optique métallisée mais une pointe AFM en cobalt éclairée en champ lointain^[64]. Dans ce cas, le phénomène d'exaltation du champ électromagnétique par effet de pointe est utilisé pour structurer le matériau photosensible. Un faisceau de longueur d'onde 532nm est focalisé sur la pointe AFM. Ces expériences sont expérimentalement difficiles car il faut arriver à focaliser le faisceau en partie sur une pointe de longueur environ 20 nanomètres et masquée partiellement par le levier, et non uniquement sur le levier auquel cas, aucun effet d'exaltation du champ ne peut être observé. De plus, la polarisation du faisceau doit être parallèle à l'axe de la pointe (polarisation P) afin d'induire un « effet de pointe ». Le résultat d'une irradiation durant vingt secondes en utilisant une puissance incidente sur la pointe de 1 mW est illustré sur l'image ci-dessous :

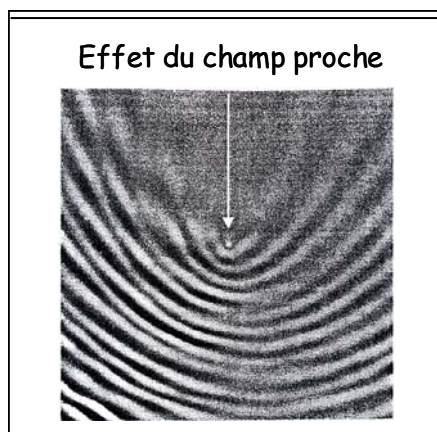


Figure II-23 : Mise en évidence de l'effet d'exaltation du champ électromagnétique en extrémité de pointe AFM, sur un film de DR1-co-MMA

Il peut être observé un système de franges provenant d'interférences entre la partie du faisceau éclairant directement l'échantillon et la partie se réfléchissant sur la pointe ainsi qu'un plot central dû à l'interaction du champ proche émis par l'extrémité de cette dernière et le copolymère. En travaillant dans une configuration d'éclairage en réflexion totale, il a

^[64] F. H'dhili, R. Bachelot, G. Lerondel, D. Barchiesi, P. Royer, Near-Field optics: direct observation of the field enhancement below an apertureless probe using a photosensitive polymer, *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, 79, 24, 4019

récemment été démontré qu'il est possible de s'affranchir de ce système de franges^[53,54] tout en conservant le plot central.

Les prédictions théoriques^[65,66,67,68,69,70] quant à l'influence d'une polarisation S ou P indiquent que le phénomène d'exaltation du champ électromagnétique en extrémité de pointe est beaucoup plus marqué dans le cas d'une polarisation P, ceci dû au fait que l'exaltation de champ implique principalement la composante du champ qui est perpendiculaire à l'interface métal-air. Ceci est expérimentalement vérifié par les auteurs qui constatent que l'amplitude du plot inscrit avec une polarisation P du faisceau laser peut être huit fois supérieure à celle obtenue dans le cas d'une polarisation S^[53,54].

Des expériences de nanolithographie^[53,54] ont aussi été entreprises avec cette technique, en configuration d'éclairage en réflexion totale. Cette configuration permet en effet de s'affranchir de la présence de franges dues à la contribution du champ lointain (si cette configuration n'est pas utilisée, l'inscription d'un plot peut faire disparaître celui inscrit auparavant selon leurs positions respectives par rapport aux franges sombres et brillantes). Une résolution spatiale d'environ 30nm a ainsi pue être atteinte et démontre les potentialités de cette technique en vue d'une lithographie optique de haute résolution.

3.5. Conclusion

La possibilité de structurer des matériaux photosensibles en utilisant le champ proche optique apparaît comme très intéressante d'un point de vue fondamental avec la compréhension des phénomènes se produisant lors de l'interaction matière-champ proche optique, mais aussi en termes d'applications potentielles, notamment dans le domaine du stockage optique de données.

La diversité des matériaux pouvant être utilisés apparaît beaucoup plus importante que dans le cas de la lithographie optique présentée dans le chapitre précédent.

La mise en œuvre d'expériences de microscopie optique en champ proche n'est cependant pas encore aisée et la fabrication « collective » de structures n'est pas actuellement réalisable techniquement. Ceci est en partie dû au fait que ces différentes techniques de fabrication de nanomotifs sont encore très récentes. Malgré cela, les premiers résultats obtenus démontrent déjà la potentialité des méthodes de structuration optique en champ proche comme techniques de lithographie de haute résolution.

^[65] L. Novotny, E. J. Sanchez, X. S. Xie, Near field optical imaging using metal tips illuminated by high order hermite-gaussian beams, *Ultramicroscopy*, **1996**, 71, 21

^[66] O. J. F. Martin, C. Girard, Controlling and tuning strong optical field gradients at a local probe microscope tip apex, *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, 70, 6, 705

^[67] J. L. Bohn, D. J. Nesbitt, A. Gallagher, Field enhancement in apertureless near field scanning optical microscopy, *J. Opt. Soc. Am. A.*, **2001**, 18, 12, 2998

^[68] A. V. Zayats, Electromagnetic field enhancement in the context of apertureless near-field microscopy, *Opt. Commun.*, **1999**, 161, 156

^[69] H. Furukawa, S. Kawata, Local field enhancement with an apertureless near-field optical microscope, *Opt. Commun.*, **1998**, 148, 221

^[70] H. Cory, A. C. Boccara, J. C. Rivoal, A. Lahrech, Electric field intensity variation in the vicinity of a perfectly conducting conical tip: application to near-field microscopy, *Microwave opt. technol. Lett.*, **1998**, 18, 120

4. Premières observations d'auto-structuration

Au cours des différentes expériences concernant l'étude de la formation de réseaux de surface, il a été possible, sous certaines conditions expérimentales, d'observer une modification de la structure unidimensionnelle du réseau et l'apparition de réseaux à deux dimensions, de forme hexagonale.

Ainsi, pour de longues irradiations (au moins une heure), il y a apparition de structures sur les franges claires du réseau (correspondant à un pic de matière), ces dernières s'organisant de façon à former un réseau de maille hexagonale, comme représenté sur les images ci-dessous.

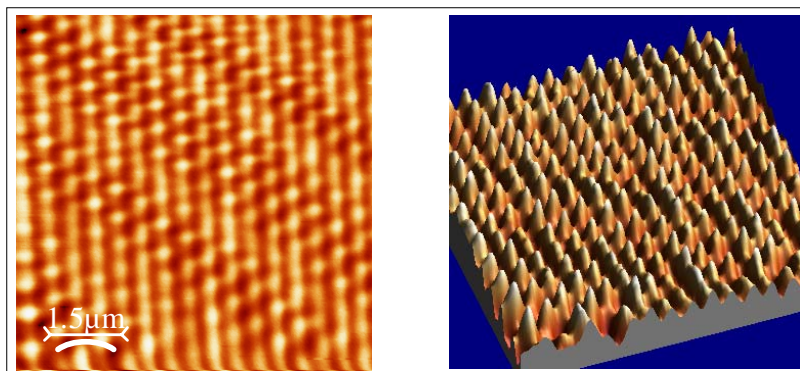


Figure II-24 : Images AFM (2D et 3D) d'un réseau de maille hexagonale créé en irradiant durant 2h un film de co(DR1/MMA) 35/65 par un système d'interférences. L'intensité est de 300mW/cm^2 , la polarisation des faisceaux est parallèle au plan d'incidence (P).

Trois axes peuvent être définis. Les amplitudes de modulation sont égales quel que soit l'axe considéré et ne dépassent pas 40nm, les périodes étant de l'ordre de 600nm. Ces structures sont comparables à celles obtenues en irradiant un film polymère azoïque par trois faisceaux lasers orientés à 120° .

En utilisant des intensités d'irradiation moins élevées (50mW/cm^2) et de longs temps d'irradiation (supérieurs à une heure), il est aussi possible d'observer l'apparition de sous-structures entre les franges du réseau, comme représenté sur l'image AFM ci dessous.

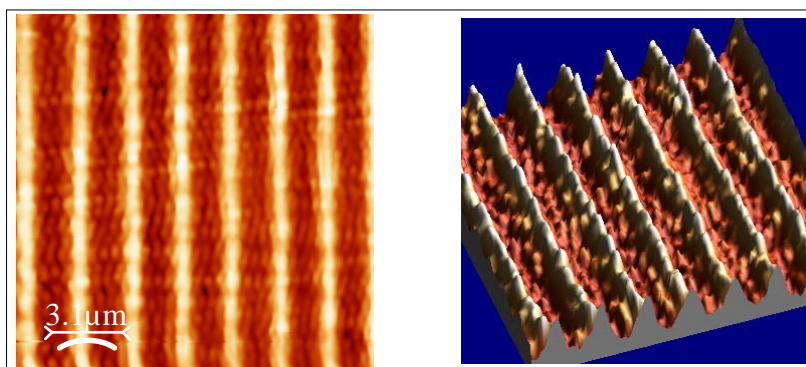


Figure II-25 : Image AFM(2D et 3D) de sous-structures intercalées entre les franges d'un réseau de pas $2\mu\text{m}$. L' Intensité d'irradiation est de 50mW/cm^2 , l'épaisseur du film polymère de co(DR1/MMA)35/65 est de 300nm et la polarisation des faisceaux est parallèle au plan d'incidence.

La période de ces structures est de l'ordre de 600nm, proche de la longueur d'onde d'irradiation (514.5nm), et ces dernières ne sont observables que pour de grandes valeurs du pas du réseau (supérieures à 1µm).

La première idée a été de se demander si ce phénomène ne pouvait pas venir d'une diffraction parasite d'un faisceau sur l'une des optiques utilisée. Afin de confirmer cette hypothèse, différentes irradiations du film polymère à l'aide d'un seul faisceau laser, et ce en différentes positions du montage (après les optiques, directement à la sortie du laser), ont été réalisées. Dans tous les cas, ces structures de type hexagonale sont reproductibles, indiquant qu'elles ne sont pas dues à une diffraction sur les optiques du montage et qu'elles ne dépendent pas non plus du laser utilisé (des lasers YAG doublés, délivrant des impulsions pico-seconde, ont aussi permis d'observer la formation de ce type structures, avec néanmoins des amplitudes de modulation inférieures à celles obtenues lors d'une irradiation par un laser continu). Une image AFM de ces structures est représentée ci-dessous.

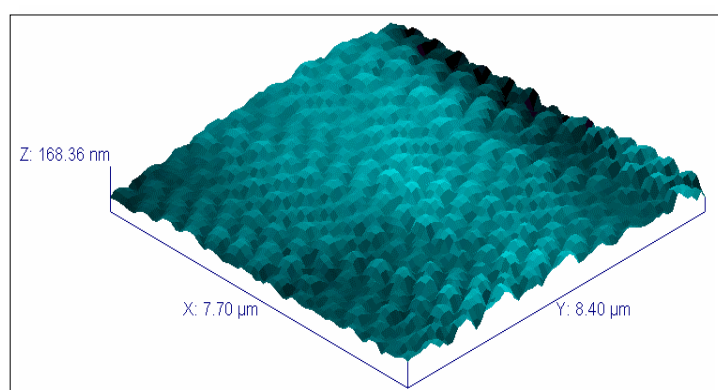


Figure II-26 : Image AFM de structures induites par un seul faisceau, sur un film de co(DR1/PMMA)50/50, d'épaisseur 370nm. L'intensité est de 100mW/cm², le temps d'irradiation de 30 minute .

Les premières études ont montré que les amplitudes de modulation étaient de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

C'est l'étude de l'origine de ces structures qui fait l'objet des chapitres suivants.

5. Conclusion

Ce second chapitre a consisté en une revue non exhaustive de différentes techniques de structuration tout optique de polymères azoïques: la formation tout optique de réseaux de surface ou bien encore la structuration par le champ proche optique.

La structuration tout optique en champ lointain de matériaux organiques et plus particulièrement la formation de réseaux de surface est une technique apparue depuis seulement quelques années. Bien que les limites de résolution de cette méthode n'aient pas encore été bien définies ni bien comprises et qu'aucun modèle proposé à ce jour ne puisse complètement expliquer la formation de ces réseaux, la possibilité de structurer un matériau en une seule étape, de façon rapide et avec un faible coût, ainsi que la diversité des matériaux organiques pouvant être utilisés, font que ces réseaux offrent des perspectives d'applications intéressantes dans nombre de dispositifs photoniques.

La structuration optique en champ proche, quant à elle, est une technique plus récente. Les montages expérimentaux sont actuellement plus contraignants que ceux permettant la formation de réseaux de surface. Ils possèdent cependant l'avantage de permettre à la fois la structuration du matériau ainsi que l'observation de la surface de l'échantillon, et ce, à des échelles de tailles nanométriques. Bien que les motifs observés à la surface d'échantillons lors de l'interaction entre la lumière et les différents types de sonde, ne soient pas encore totalement expliqués, de nombreuses applications se sont ouvertes à cette technique, parmi lesquelles la nanolithographie de matériaux organiques.

Ces méthodes de structuration possèdent néanmoins plusieurs désavantages. La mise en oeuvre d'une expérience de structuration optique en champ proche est longue et difficile. L'inscription de nanomotifs reste encore individuelle et la réalisation d'un ensemble de nanomotifs sur des surfaces de plusieurs mm² nécessite de grandes durées de manipulation. La technique de formation de réseaux de surface est elle plus facile de mise en œuvre, et permet un contrôle simple des paramètres régissant les caractéristiques finales des réseaux obtenus (angle d'incidence des faisceaux, intensité d'irradiation, temps d'exposition...). Les périodes des structures induites apparaissent limitées à des dimensions de l'ordre de 500nm et seuls des réseaux unidimensionnels sont aisément inscriptibles. En effet, l'obtention de structures plus complexes, comme des réseaux bi-dimensionnels de maille carrée ou bien hexagonale, avec des périodes et amplitudes contrôlables, est encore techniquement difficile à réaliser.

Il apparaît donc intéressant de pouvoir développer une technique de structuration simple et rapide de mise en œuvre, de faible coût, et permettant l'obtention de structures dont les périodes et amplitudes sont aisément contrôlables.

L'étude de l'influence de paramètres expérimentaux sur la formation de réseaux de surface a permis de mettre en évidence un nouveau phénomène de structuration tout optique à la surface de films polymères azoïques, semblant permettre l'obtention de façon simple de structures en forme de nids d'abeilles.

La suite de ce manuscrit va être consacrée à l'étude de ce nouveau phénomène de structuration spontané initié optiquement. L'influence des différents paramètres régissant ce processus de structuration ainsi que la compréhension des divers mécanismes physiques possibles entrant en jeu et responsables de l'apparition de structures hexagonales à la surface du film polymère seront discutées. Outre la possibilité de mieux comprendre les phénomènes d'interaction lumière-matériaux organiques azoïques responsables des effets de structuration observés à partir des deux dernières techniques présentées, l'étude de ces phénomènes spontanés de structuration optique ouvre la voie vers la mise au point de nouvelles méthodes de micro et nanostructuration.

Bibliographie du chapitre II

- [¹] H. Rau, Photoisomerization of azobenzenes, *Photochemistry and photophysics vol. II*, **1990**, J. F. Rabek editor, CRC Press, Chapter 4, 119
- [²] M. S. Ho, A. Natansohn, C. Barrett, P. Rochon, Azo polymers for reversible optical storage. 8. The effect of polarity of the azobenzene groups, *Can. J. Chem.*, **1995**, 73, 1773
- [³] C. J. Barret, A. Natansohn, P. Rochon, Mechanism of optically inscribed high-efficiency diffraction gratings in azo-polymer films, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 8836
- [⁴] K. Ichimura, S. –K. Oh, M. Nakagawa, Light-driven motion of liquids on a photoresponsive surface, *Science*, **2000**, 288, 1624
- [⁵] T. Todorov, L. Nikolova, T. Tomova, Polarization holography:: a new high-efficiency organic material with reversible photoinduced birefringence, *Appl. Opt.*, **1984**, 23, 4309
- [⁶] C. Jones, S. Day, Shedding light on alignment, *Nature*, **1991**, 15, 351
- [⁷] C. Fiorini, F. Charra, A. C. Etilé, P. Raimond, J. M. Nunzi, Photoinduced non-centrosymmetry in azo-polymers using dual-frequency interferences, *Advanced Functional Molecules and polymers, Vol. 3, Electronic and photonic properties*, ed. By H. S. Nalwa, Overseas Publishers Association, **2001**
- [⁸] P. Rochon, J. Gosselin, A. Natansohn, S. Xie, Optically induced and erased birefringence and dichroism in azoaromatic polymers, *Appl. Phys. Lett.*, **1992**, 60, 4
- [⁹] J. Eickmans, T. Bieringer, S. Kostromine, H. Berneth, R. Thoma, Photoadressable polymers: a new class of materials for optical data storage and holographic memories, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1999**, 38, 1835
- [¹⁰] S. J. Zilker, T. Bieringer, D. Haarer, R. S. Stein, J. W. Van Egmond, S. G. Kostromine, Holographic data storage in amorphous polymers, *Adv. Mat.*, **1998**, 10, 11, 855
- [¹¹] Y. Shi, W. H. Steier, L. Yu, L. R. Dalton, Large photoinduced birefringence in an optically nonlinear polyester polymer, *Appl. Phys. Lett.*, **1991**, 59, 2935
- [¹²] C. C. Teng, M. A. Mortazavi, G. K. Boudoughian, Origin of the poling-induced optical loss in a nonlinear optical polymeric waveguide, *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, 66, 667
- [¹³] P. Rochon, E. Batalla, A. Natansohn, Optically induced surface gratings on azoaromatic polymer films, *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, 66, 2, 136
- [¹⁴] D. Y. Kim, S. K. Tripathy, L. Li, J. Kumar, Laser induced holographic surface relief gratings on nonlinear optical polymer films, *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, 66, 10, 1166

- [15] L. F. Thomson, C. G. Willson, M. J. Bowden, Introduction to microlithography, **1983**, ACS Symposium, Series 219, American Chemical Society
- [16] X. L. Jiang, L. Li, J. Kumar, D. Y. Kim, V. Shivshankar, S. K. Tripathy, Polarization dependent recordings of surface relief gratings in azobenzene containing polymer films, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 68, 19, 2619
- [17] C. Fiorini, N. Prudhomme, G. de Veyrac, I. Maurin, P. Raimond, J.-M. Nunzi, Molecular migration mechanism for laser induced surface relief grating formation, *Syn. Met.*, **2000**, 115, 121
- [18] N. K. Viswanathan, D. Y. Kim, S. Bian, J. Williams, W. Liu, L. Li, L. Samuelson, J. Kumar, S. K. Tripathy, Surface relief structures on azo polymer films, *J. Mat. Chem.*, **1999**, 9, 1941
- [19] S. Bian, L. Li, J. Kumar, D. Y. Kim, J. M. Williams, S. K. Tripathy, Single laser beam induced surface deformation on azobenzene polymer films, *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, 73, 13, 1
- [20] C. Fiorini, N. Prudhomme, A. C. Etilé, P. Lefin, P. Raimond, J.-M. Nunzi, All-optical manipulation of azo-dye molecules, *Macr. Symp.*, **1999**, 137, 105
- [21] C. J. Barret, P. Rochon, A. Natansohn, Model of laser-driven mass transport in thin films of dye-functionalized polymers, *J. Chem. Phys.*, **1998**, 109, 4, 1505
- [22] X. L. Jiang, L. Li, J. Kumar, D. Y. Kim, V. Shivshankar, S. K. Tripathy, Polarization dependent recordings of surface relief gratings in azobenzene containing polymer films, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 68, 19, 2619
- [23] F. Lagugné-Labarthet, T. Buffeteau, C. Sourisseau, Inscription of holographic gratings using circularly polarized light : influence of the optical set-up on the birefringence and surface relief grating properties, *Appl. Phys. B*, **2002**, 74, 129
- [24] F. Lagugné-Labarthet, P. Rochon, A. Natansohn, Polarization analysis of diffracted orders from a birefringence grating recorded on azobenzene containing polymer, *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, 75, 10, 1377
- [25] F. Lagugné-Labarthet, T. Buffeteau, C. Sourisseau, Analyses of the diffraction efficiencies, birefringence, and surface relief gratings on azobenzene-containing polymer films, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 2654
- [26] F. Lagugné-Labarthet, T. Buffeteau, C. Sourisseau, Properties of birefringence and surface relief gratings inscribed on azopolymer thin films using various interference patterns, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, **2002**, 4, 5235
- [27] S. K. Tripathy, N. K. Viswanathan, S. Balasubramanian, S. Bian, L. Li, J. Kumar, Polarization dependent holographic write, read and erasure of surface relief gratings on azopolymer films, *Multiphoton and light driven multielectron processes in organics: new phenomena, materials and applications*, Kluwer academic publishers, **2000**, 421

- [28] X. L. Jiang, L. Li, J. Kumar, D. Y. Kim, S. K. Tripathy, Unusual polarization dependent optical erasure of surface relief gratings on azobenzene polymer films, *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, 72, 20, 2502
- [29] F. Lagugné-Labarthe, T. Buffeteau, C. Sourisseau, Optical erasures and unusual surface reliefs of holographic gratings inscribed on thin films of an azobenzene functionalized polymer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, 4, 4020
- [30] F. Lagugné-Labarthe, J. L. Bruneel, T. Buffeteau, C. Sourisseau, M. R. Huber, S. J. Zilker, T. Bieringer, Photoinduced orientations of azobenzene chromophores in two distinct holographic diffraction gratings as studied by polarized Raman confocal microspectrometry, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, 2, 5154
- [31] F. Lagugné-Labarthe, T. Buffeteau, C. Sourisseau, Molecular orientations in azopolymer holographic diffraction gratings as studied by Raman confocal microspectrometry, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 5754
- [32] S. Bian, J. M. Williams, D. Y. Kim, L. Li, S. balasubramanian, J. Kumar, S. K. Tripathy, Photoinduced surface deformations on azobenzene polymer films, *J. Appl. Phys.*, **1999**, 86, 8, 4498
- [33] T. Fukuda, H. Matsude, T. Shiraga, T. Kimura, M. Kato, N. K. Viswanathan, J. Kumar, S. K. Tripathy, Photofabrication of surface relief grating on films of azobenzene polymer with different dye functionalization, *Macromolecules*, **2000**, 33, 4220
- [34] T. Fukuda, K. Sumaru, T. Yamanaka, H. Matsuda, Photo-induced formation of the surface relief grating on azobenzene polymers: analysis based on the fluid mechanics, *Mol. Cryst. And Liq. Cryst.*, **2000**, 345, 263
- [35] T. Fukuda, H. Matsuda, T. Shiraga, T. Kimura, M. Kato, N. K. Viswanathan, J. Kumar, S. K. Tripathy, photofabrication of surface relief grating on films of azobenzene polymer with different dye functionalization, *Macromolecules*, **2000**, 33, 4220
- [36] C. J. Barret, P. Rochon, A. Natansohn, Model of laser-driven mass transport in thin films of dye-functionalized polymers, *J. Chem. Phys.*, **1998**, 109, 4, 1505
- [37] D. Y. Kim, L. Li, X. L. Jiang, V. Shivshankar, J. Kumar, S. K. Tripathy, Polarized laser induced holographic surface relief gratings on polymer films, *Macromolecules*, **1995**, 28, 8835
- [38] J. Paterson, A. Natansohn, P. Rochon, C. Callender, L. Robitaille, Optically inscribed surface relief diffraction gratings on azobenzene-containing polymers for coupling light into slab waveguides, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 69, 22, 3318
- [39] L. Rocha, V. Dumarcher, C. Denis, P. Raimond, C. Fiorini, J. M. Nunzi, Laser emission in periodically modulated polymer films, *J. Appl. Phys.*, **2001**, 89, 3, 1
- [40] P. Rochon, A. Natansohn, C. Callender, L. Robitaille, Guided mode resonance filters using polymer films, *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, 71, 1008

- [41] P. Rochon, A. Natansohn, Photoinduced motions in azobenzene-based amorphous polymers: possible photonic devices, *Adv. Mat.*, **1999**, 11, 16, 1387
- [42] S. Bian, L. Li, J. Kumar, D. Y. Kim, J. M. Williams, S. K. Tripathy, Single laser beam induced surface deformation on azobenzene polymer films, *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, 73, 13, 1
- [43] Y. Che, O. Sugihara, C. Egami, H. Fujimara, Y. Kawata, N. Okamoto, M. Tsuchimori, O. Watanabe, Fabrication of surface relief grating with second-order nonlinearity using urethane-urea copolymer films, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1999**, 38, 6316
- [44] C. Egami, Y. Kawata, Y. Aoshima, S. Alasfar, O. Sugihara, H. Fujimura, N. Okamoto, Two-stage optical data storage in azo polymers, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2000**, 39, 1558
- [45] C. J. Barret, P. Rochon, A. Natansohn, Model of laser-driven mass transport in thin films of dye-functionalized polymers, *J. Chem. Phys.*, **1998**, 109, 4, 1505
- [46] K. Sumaru, T. Yamanaka, T. Fukuda, H. Matsuda, Photoinduced surface relief gratings on azopolmymer films: analysis by a fluid mechanics model, *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, 75, 13, 1878
- [47] K. Sumaru, T. Fukuda, T. Kimura, H. Matsuda, T. Yamanaka, Photoinduced surface relief formation on azopolmymer films: a driving force and formed relief profile, *J. Appl. Phys.*, **2002**, 91, 5, 3421
- [48] P. Lefin, C. Fiorini, J. M. Nunzi, Anisotropy of the photoinduced translation diffusion of azo-dyes, *Opt. Mat.*, **1998**, 9, 323
- [49] D. B. Hall, A. Dhinojwala, J. M. Torkelson, Translation-rotation pradox for diffusion in glass-forming polymers; the role of the temperature dependence of the relaxation time distribution, *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, 79, 1, 103
- [50] J. Kumar, L. Li, X. L. Jiang, D. Y. Kim, T. S. Lee, S. Tripathy, Gradient force: the mechanism for surface relief grating formation in azobenzene functionalised polymers, *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, 72, 17, 2096
- [51] T. Fukuda, H. Matsude, T. Shiraga, T. Kimura, M. Kato, N. K. Viswanathan, J. Kumar, S. K. Tripathy, Photofabrication of surface relief grating on films of azobenzene polymer with different dye functionalization, *Macromolecules*, **2000**, 33, 4220
- [52] N. K. Viswanathan, S. Balasubramanian, L. Li, J. Kumar, S. K. Tripathy, Surface initiated mechanism for the formation of relief gratings on azo-polymer films, *J. Phys. Chem.*, **1998**, 102, 6064
- [53] T. G. Pedersen, P. M. Johansen, N. C. R. Holme, P. S. Ramanujam, Mean-field theory of photoinduced formation of surface reliefs in side-chain azobenzene polymers, *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, 80, 1, 89

- [54] T. G. Pedersen, P. M. Johansen, Mean-field theory of photoinduced molecular reorientation in azobenzene liquid crystalline side-chain polymers, *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, 79, 13, 2470
- [55] D. Bublit, M. Helgert, B. Fleck, L. Wenke, S. Hvilsted, P. S. Ramanujam, Photoinduced deformation of azobenzene polyester films, *Appl. Phys. B*, **2000**, 70, 863
- [56] D. Courjon, C. Bainier, La microscopie optique en champ proche-théorie et applications, *Springer-Verlag Ed.*, **2001**
- [57] N. Landraud, Nanostructuration optique de films sol-gel photochromiques par microscopie en champ proche, *Thèse de l'école polytechnique*, **2002**
- [58] F. H'Dhili, R. Bachelot, A. Rumyantseva, G. Lerondel, P. Royer, Nano-patterning photosensitive polymers using local field enhancement at the end of apertureless SNOM tips, *J. of Microscopy*, **2003**, 209, 214
- [59] R. Bachelot, F. H'Dhili, D. Barchiesi, G. Lerondel, R. Fikri, P. Royer, N. Landraud, J. Peretti, F. Chaput, G. Lamel, J. P. Boilot, K. Lahlil, Aperture near field optical microscopy: A study of the local tip field enhancement using photosensitive azobenzene-containing films, *J. Appl. Phys.*, **2003**, 94 (3)
- [60] M. Hamano, M. Irie, Rewritable near field optical recording on photochromic thin films, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1996**, 35, 1764
- [61] R. Kim; J. H. Park; W. Jhe, Near-field optical recording by reflection mode near field scanning optical microscope: submicron sized marks and their thermodynamic stability, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2000**, 39,
- [62] J. Jersch, K. Dickman, Nanostructure fabrication using laser field enhancement in the near field of a scanning tunneling microscope tip, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 68, 6, 868
- [63] J. Jersch, K. Dickman, Nanostructure fabrication using laser field enhancement in the near field of a scanning tunneling microscope tip, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 68, 6, 868
- [64] F. H'dhili, R. Bachelot, G. Lerondel, D. Barchiesi, P. Royer, Near-Field optics: direct observation of the field enhancement below an apertureless probe using a photosensitive polymer, *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, 79, 24, 4019
- [65] L. Novotny, E. J. Sanchez, X. S. Xie, Near field optical imaging using metal tips illuminated by high order hermite-gaussian beams, *Ultramicroscopy*, **1996**, 71, 21
- [66] O. J. F. Martin, C. Girard, Controlling and tuning strong optical field gradients at a local probe microscope tip apex, *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, 70, 6, 705
- [67] J. L. Bohn, D. J. Nesbitt, A. Gallagher, Field enhancement in apertureless near field scanning optical microscopy, *J. Opt. Soc. Am. A.*, **2001**, 18, 12, 2998
- [68] A. V. Zayats, Electromagnetic field enhancement in the context of apertureless near-field microscopy, *Opt. Commun.*, **1999**, 161, 156

- ^[69] H. Furukawa, S. Kawata, Local field enhancement with an apertureless near-field optical microscope, *Opt. Commun.*, **1998**, 148, 221
- ^[70] H. Cory, A. C. Boccara, J. C. Rivoal, A. Lahrech, Electric field intensity variation in the vicinity of a perfectly conducting conical tip: application to near-field microscopy, *Microwave opt. technol. Lett.*, **1998**, 18, 120

Chapitre III

Structuration hexagonale photo-induite de matériaux polymères azoïques

Chapitre III : Structuration hexagonale photo-induite de matériaux polymères azoïques

1.	Création photo-induite de motifs hexagonaux	95
1.1.	Dispositif expérimental et premières observations	95
1.2.	Etude de l'influence de différents paramètres expérimentaux	99
1.2.1.	La polarisation du faisceau d'écriture	99
1.2.2.	Dynamique de croissance des structures : influence de l'intensité et du temps d'irradiation	100
1.2.3.	Energie absorbée par le film polymère	105
1.2.4.	Molécule azoïque utilisée	107
1.2.5.	Influence de la longueur d'onde d'irradiation	111
1.2.6.	Réversibilité du processus de structuration	111
1.3.	Origines possibles : rappel de phénomènes déjà décrits	113
1.3.1.	Origine purement thermique	113
1.3.1.1.	Instabilités hydrodynamiques de type Rayleigh-Bénard et Bénard-Marangoni	114
1.3.1.2.	Conclusion	116
1.3.2.	Interférences produites à la surface de films	116
2.	Conclusion	121
	Bibliographie	123

La formation spontanée de structures^[1,2] peut être observée dans de nombreux domaines de la nature, à travers des disciplines aussi diverses et variées que la biologie, la chimie, la géologie, l'hydrodynamique ou bien encore l'optique, motifs s'exprimant sous différentes formes telles par exemple les rayures observables sur des animaux tels les zèbres ou léopard, les reliefs causés sur le sable par le vent et par les marées des océans, ou bien encore les différentes structures observables lors de phénomènes de convection. Depuis maintenant une dizaine d'années, nombre de recherches se sont développées sur l'étude de la formation de structures dans des systèmes optiques, l'optique présentant plusieurs avantages tels la flexibilité et la simplicité des manipulations.

1. Création photo-induite de motifs hexagonaux

La structuration tout optique de films polymères azoïques et plus particulièrement la formation de réseaux de surface unidimensionnels est un phénomène maintenant bien connu et conduisant à de nombreuses applications, comme cela a été montré dans le chapitre précédent.

Ce second chapitre présente l'étude de structures de types hexagonales apparaissant à la surface de films polymères azoïques suite à leur interaction avec un faisceau laser unique, et de longueur d'onde comprise dans la bande d'absorption des chromophores. Afin de comprendre l'origine de ce nouveau processus de structuration spontané contrôlé optiquement, nous avons étudié l'influence de paramètres expérimentaux et nous avons essayé de confronter le résultat de nos expériences (observations) à différents phénomènes bien décrits dans la littérature.

1.1. Dispositif expérimental et premières observations^[3]

Le montage expérimental que nous utilisons pour inscrire les structures est illustré sur le schéma ci-dessous :

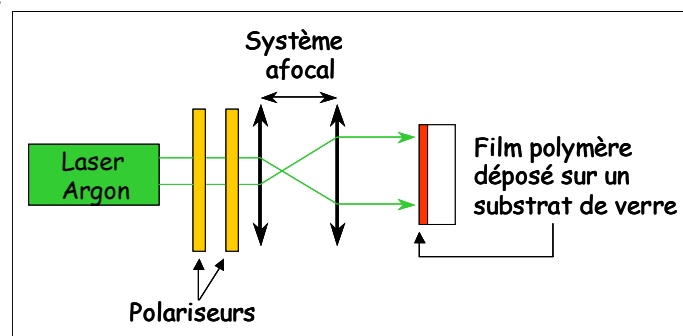


Figure III-1 : Montage expérimental utilisé pour l'inscription de structures hexagonales à la surface de films polymères azoïques. L'émission laser étant elle-même polarisée, le premier polariseur sert à contrôler la puissance incidente et le second la direction de polarisation.

^[1] C. Bowman, A. C. Newell, Natural patterns and wavelets, *Rev. Mod. Phys.*, **1998**, 70, 1, 289

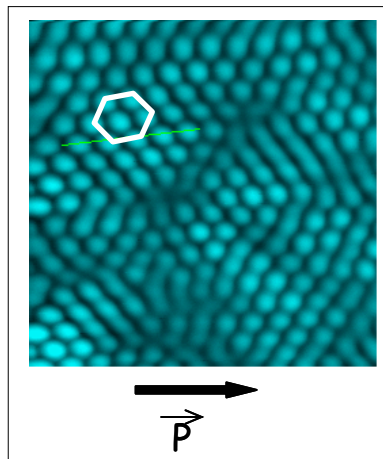
^[2] M. C. Cross, D. Hohenberg, Pattern formation outside equilibrium, *Rev. Mod. Phys.*, **1993**, 65, 3, 851

^[3] C. Hubert, C. Fiorini-Debuisschert, I. Maurin, J. M. Nunzi, P. Raimond, Spontaneous patterning of hexagonal structures in an azo-polymer using light-controlled mass transport, *Adv. Mat.*, **2002**, 14, 10, 729

Nous utilisons un laser Argon dont la longueur d'onde est comprise dans la bande d'absorption des molécules azoïques, différentes longueurs d'onde correspondant à différentes raies de l'Argon pouvant être utilisées, de 458nm à 514nm. Deux polariseurs sont placés à la sortie du laser, le premier servant à contrôler la puissance du faisceau (l'émission du laser étant elle-même polarisée) et le second à contrôler sa polarisation. Afin d'agrandir le diamètre initial du faisceau laser, un système afocal est disposé à la suite des deux polariseurs. Le film est ensuite placé perpendiculairement au faisceau incident.

Il est important de noter ici que ce processus de structuration est différent de celui conduisant à la formation de réseaux de surface, un seul faisceau étant ici nécessaire contre deux pour la formation de réseaux. De plus, dans le cas de la formation de ces derniers, les molécules azoïques « voient » un motif constitué de zones claires et sombres correspondant à une figure d'interférences : d'une certaine façon, on peut considérer qu'un « masque lumineux » est appliqué à la surface du film polymère. Dans le cas présent, à l'échelle de la molécule, il n'y a aucun gradient d'intensité mais seulement une irradiation uniforme du film polymère. Sur toute la surface d'irradiation, il n'y a pas à priori de zones sombres où les molécules ne sont pas excitées, ces dernières sont continuellement soumises à la lumière.

Le type de structures que nous observons suite à l'irradiation est représenté sur la figure ci-dessous à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM). Sur ce type d'images, plus les zones sont claires, plus les amplitudes de modulations sont importantes.



*FigureIII-2 : Image AFM de structures hexagonales observées à la surface d'un film polymère azoïque suite à l'irradiation par un faisceau laser polarisé. La direction de polarisation du faisceau laser est indiquée par la flèche. La taille de la zone imagée est de $7\mu\text{m} * 7\mu\text{m}$.*

Dans le cas représenté ci-dessus, le film polymère utilisé avait une épaisseur de 220nm, le temps d'irradiation était de cent minutes, l'intensité d'irradiation de $300\text{mW}/\text{cm}^2$, et la longueur d'onde de 514nm. La flèche indique la direction de polarisation du faisceau laser lors de l'illumination. On peut constater que l'irradiation laser induit des structures qui se présentent sous forme de cercles (correspondant en fait à des plots de matière) régulièrement espacés. Si l'on considère six cercles, il est possible de définir un hexagone allongé dont l'axe principal est orienté selon la direction de polarisation de la lumière. Cet hexagone est schématisé en blanc. Il peut aussi être remarqué que les plots ne sont pas partout parfaitement séparés les uns des autres et des zones plus ou moins « bien » régulièrement structurées sont observables.

Un profil de la section transverse de ces structures réalisé selon la ligne tracée sur la figure ci-dessus est représenté ci-dessous :

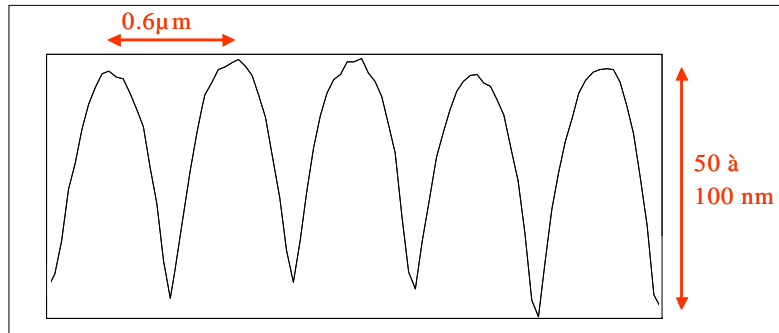


Figure III-3 : Profil de la section transverse des structures observées.

La période des structures est de l'ordre de la longueur d'onde du faisceau laser, et les amplitudes de modulations peuvent atteindre la centaine de nanomètres.

Sur la figure III-3, il peut être observé que le profil de la section transverse des structures ne peut être assimilé à une sinusoïde, les creux étant trop « pointus ». Afin de vérifier si la forme des creux observés ne peut pas provenir des pointes utilisées lors du scan AFM (ces dernières pourraient ne pas être assez effilées et de ce fait, le scan pourrait ne pas être représentatif du relief réel des structures, la pointe ne « descendant » pas totalement au fond du relief photoinduit), nous avons comparé la section précédente à celle obtenue lors du scan d'un réseau de surface sinusoïdal de même période que les structures hexagonales. A titre indicatif, le profil de la section transverse d'un réseau de pas 600nm est représenté ci-dessous :

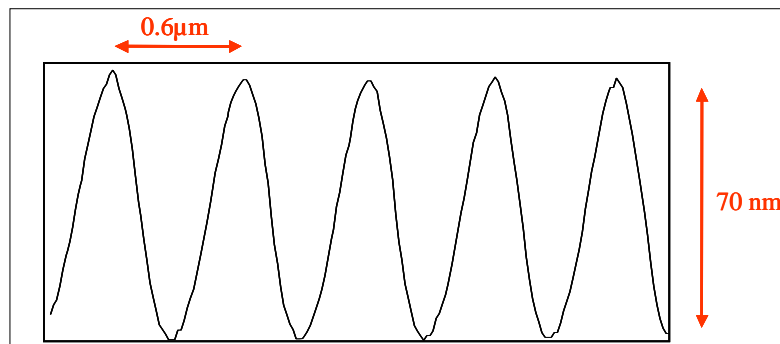


Figure III-4 : Profil de la section transverse d'un réseau de pas 600nm.

Contrairement au profil précédent, le profil peut ici être assimilé à une sinusoïde de période 600nm, ce qui indique que la pointe utilisée lors des scans AFM ne peut pas expliquer la forme des creux observés dans le cas des structures hexagonales. Il peut aussi être remarqué que le sommet des « bosses » est plus arrondi dans le cas des structures hexagonales que dans le cas d'un réseau de surface. Afin de comprendre le type de profil observé sur la figure III-3, nous avons comparé sur la figure suivante la transformée de Fourier des deux sections précédentes (Figure III-4 et III-3) :

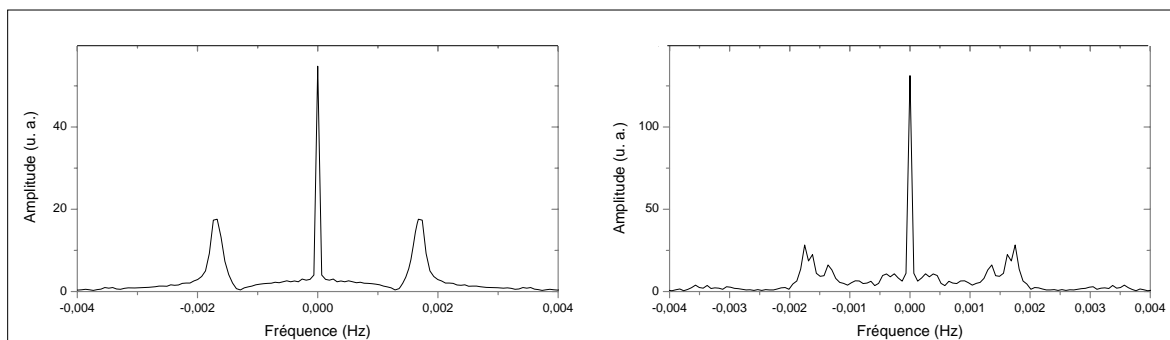


Figure III-5 : Transformée de Fourier de la section transverse des structures hexagonales (figure de droite) et transformée de Fourier de la section transverse d'un réseau de pas équivalent à celui des structures hexagonales (figure de gauche).

Sur la transformée de Fourier de la section transverse du réseau, un pic central et deux pics secondaires symétriques de part et d'autre de ce pic central sont bien définis, ce qui indique qu'il s'agit bien d'une modulation sinusoïdale.

Sur l'image de droite, correspondant à la transformée de Fourier de la section transverse des structures hexagonales, un pic central est visible ainsi que six autres pics (symétriques trois à trois par rapport au pic central). Seul le pic central est dans ce cas clairement défini. Un pic secondaire à la fréquence de 0,0017 HZ (fréquence à peu près identique à celle du pic visible sur la transformée de Fourier de la section du réseau sinusoïdal) est observable. Un troisième et un quatrième pics sont aussi visibles aux fréquences de 0.0013 HZ et 0.0016 HZ.

La présence de ces différents pics mal définis et de faibles amplitudes par rapport au pic central indique qu'il n'est pas possible de définir une période de façon précise dans le cas des structures hexagonales.

La section transverse représentée sur la figure III-3 peut donc être assimilée à la superposition de sections de structures de pas différents mais proches, ce qui peut expliquer la forme des creux et bosses du profil.

Si l'on regarde à la loupe binoculaire et entre polariseurs croisés l'échantillon après irradiation, on peut observer la présence de biréfringence au niveau de la zone d'insolation, ce qui indique la présence d'anisotropie, créée durant l'interaction laser-polymère azoïque. Cette observation est « cohérente » avec les processus de réorientation photoinduits décrits par Jones et al.^[4]. De plus, un blanchiment de la zone irradiée est visible à l'œil nu après irradiation, blanchiment d'autant plus prononcé que le temps et l'intensité d'irradiation sont élevés. Ce dernier est probablement dû à une dégradation des molécules de colorant suite à leurs cycles successifs d'isomérisation Trans-Cis-Trans. Les paramètres gouvernant ce blanchiment ainsi que les influences possibles de ce dernier sur le processus de structuration seront développés dans la suite de ce manuscrit.

^[4] C. Jones, S. Day, Shedding light on alignment, *Nature*, **1991**, 15, 351

1.2. Etude de l'influence de différents paramètres expérimentaux

1.2.1. La polarisation du faisceau d'écriture

Nous avons tout d'abord étudié l'influence de la direction de polarisation de la lumière, dans le cas de polarisations verticale (a), horizontale (b) et circulaire (c). Les résultats de ces expériences sont présentés sur les images ci-dessous obtenues au microscope à force atomique (figure III-6).

Les films polymères ont une épaisseur comparable de 300nm (a), 350nm (b,c). L'intensité d'irradiation est de $300\text{mW}/\text{cm}^2$, le temps d'irradiation de cent minutes (a) et quatre-vingt minutes (b,c), et la longueur d'onde de 514nm. Afin de pouvoir obtenir une polarisation circulaire, une lame quart d'onde est utilisée et placée à la suite du second polariseur.

Quelle que soit la direction de polarisation utilisée, verticale ou horizontale, des conditions expérimentales équivalentes (même puissance et temps d'irradiation, même épaisseur de film et même longueur d'onde) conduisent à des efficacités de structuration équivalentes, c'est à dire des amplitudes de modulation égales.

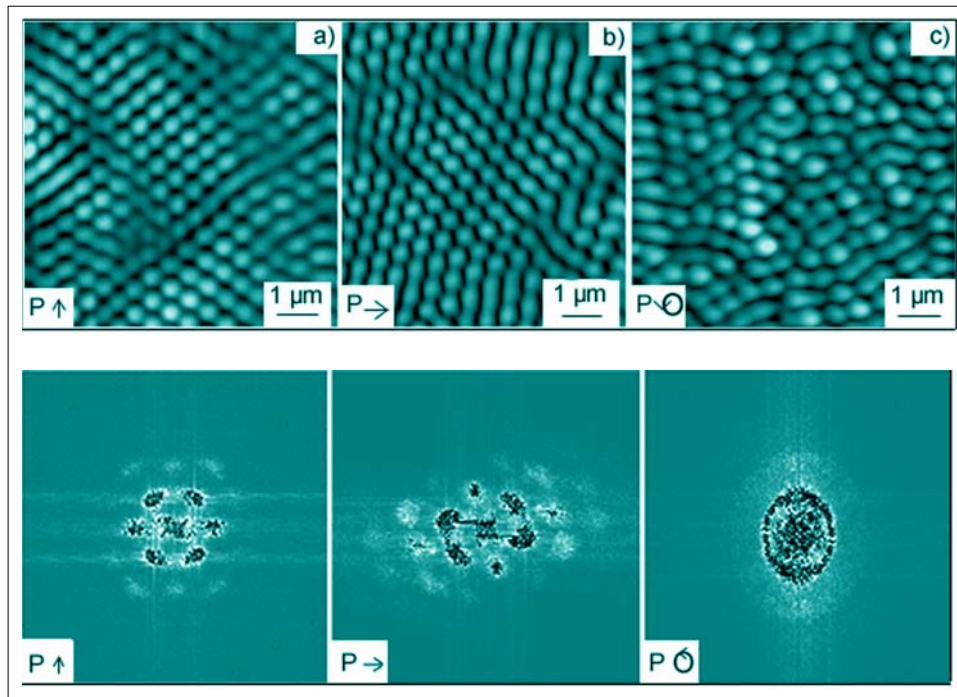


Figure III-6 : En haut - Images obtenues au microscope à force atomique ($7\mu\text{m} * 7\mu\text{m}$) des structures obtenues après irradiation, pour différentes polarisations du faisceau d'excitation : verticale (a), horizontale (b), et circulaire (c). La direction de polarisation est représentée par une flèche. Les films polymères ont une épaisseur de 300nm (a), 350nm (b, c). L'intensité d'irradiation est de $300\text{mW}/\text{cm}^2$, le temps d'irradiation de cent minutes (a) et quatre-vingt minutes (b, c), et la longueur d'onde de 514nm.

En bas - Transformées de Fourier des images AFM a), b), et c). La direction de polarisation utilisée lors de l'inscription des structures est indiquée par une flèche.

Il peut être observé que lorsque la direction de polarisation de la lumière est verticale, les structures sont orientées verticalement (i.e. l'axe principal des hexagones de formes allongées est orienté verticalement). Lorsque la polarisation est horizontale, les structures sont orientées

horizontalement. En revanche, lorsqu'une polarisation circulaire est utilisée, aucune orientation privilégiée ne peut être définie.

Ces résultats indiquent donc que le contrôle de la direction de polarisation de la lumière permet de contrôler l'orientation des structures.

En étudiant les transformées de Fourier des images a), b) et c), il peut être remarqué que dans le cas d'une polarisation verticale ou horizontale, trois axes principaux peuvent être identifiés, ce qui confirme que les structures sont préférentiellement organisées sous forme d'hexagones et qu'un réseau bi-dimensionnel est créé par irradiation. Ceci n'est pas le cas lors d'une insolation en utilisant une polarisation circulaire, la forme quasi circulaire de la transformée de Fourier confirmant le fait qu'aucune direction n'est privilégiée lors de la structuration. Cette forme en réalité elliptique et non circulaire est encore mal comprise et différentes expériences afin d'étudier l'influence de l'ellipticité de la polarisation du faisceau incident sur la forme de la transformée de Fourier des structures photoinduites doivent être menées. Une influence possible de la non linéarité du tube piézo-électrique du microscope à force atomique utilisé pour imager les structures doit aussi être considérée.

1.2.2. Dynamique de croissance des structures : influence de l'intensité et du temps d'irradiation

La dynamique de croissance des structures pour différentes intensités d'irradiation est présentée sur la figure ci-dessous :

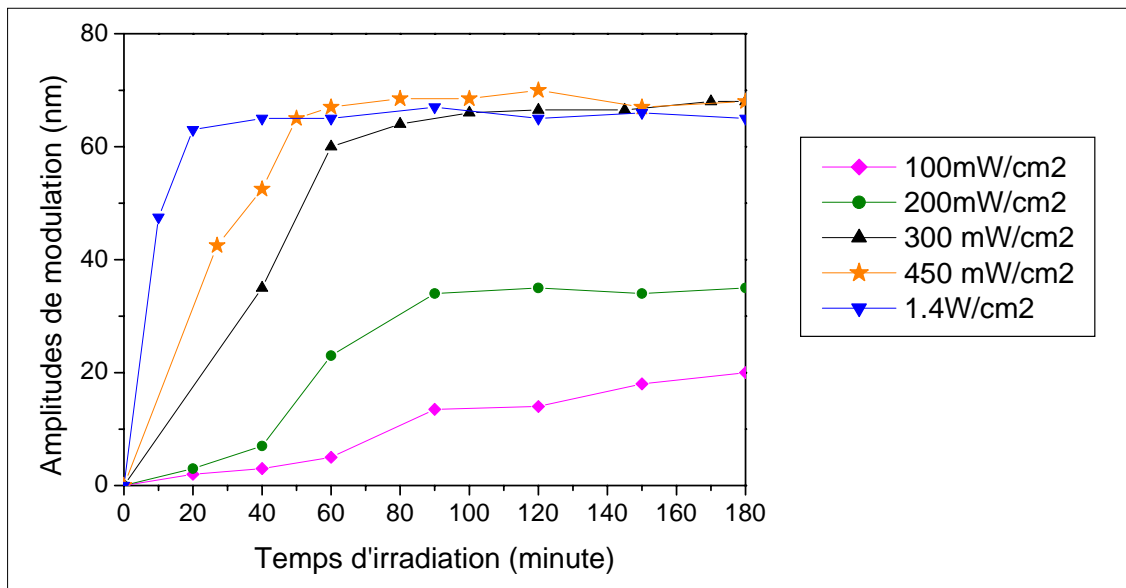


Figure III-7 : Dynamique de croissance des structures pour différentes intensités d'irradiation. L'épaisseur du film est de 350nm, la longueur d'onde de 514nm et le faisceau a une polarisation linéaire.

D'après la figure III-7, il apparaît clairement que la dynamique de croissance des structures dépend de l'intensité d'irradiation. Deux modes de croissances peuvent d'autre part être différenciés selon que l'on utilise une intensité supérieure ou inférieure à 300mW/cm².

Intensités d'irradiation supérieures ou égales à 300mW/cm²

Quelle que soit l'intensité d'irradiation, la dynamique générale de croissance des structures est la même, exponentielle croissante de la forme $a(1 - e^{-\frac{t}{\tau}})$ où t représente le temps d'irradiation, τ le temps caractéristique de croissance et a un paramètre ajustable. Une première phase de croissance rapide peut être observée, suivie d'une seconde phase de saturation, cette dernière étant atteinte d'autant plus rapidement que l'intensité d'irradiation est élevée.

Les amplitudes de modulation atteignent à saturation des valeurs de l'ordre de 70nm. Néanmoins, les expériences réalisées à des intensités d'irradiation supérieures à 3W/cm² montrent qu'une puissance trop élevée ne conduit pas à la formation de structures mais plutôt à un phénomène d'ablation du film polymère au niveau de la zone insolée.

Intensités d'irradiation inférieures à 300mW/cm²

Quelles que soient les intensités d'irradiation, les amplitudes de modulation à saturation sont très inférieures à celles obtenues pour des intensités plus élevées. Dans le cas d'expériences réalisées à une puissance de 50mW/cm² (non représentées sur la figure III-7), les amplitudes de modulation ne dépassent pas quelques nanomètres d'amplitude de modulation.

Il peut aussi être observé que la croissance des structures est beaucoup plus lente que dans le cas précédent d'intensités d'irradiations supérieures ou égales à 300mW/cm².

L'ajustement théorique des courbes n'est plus ici (intensités d'irradiation inférieures à 300mW/cm²) réalisable par une fonction exponentielle croissante et une fonction sigmoïde de

la forme $\frac{a}{(1 + b.e^{-kt})}$ est utilisée. a, b, k sont des paramètres ajustables et t représente le temps d'irradiation.

Le fait que deux types de fonctions différentes doivent être utilisées afin de réaliser un ajustement théorique de la dynamique de croissance des structures hexagonales confirme l'existence de deux régimes de croissance : un régime correspondant à des intensités supérieures ou égales à 300mW/cm² et un régime correspondant à des intensités inférieures à 300mW/cm².

Quelles que soient les intensités que nous utilisons, nous observons toujours au microscope à force atomique le début de formation de structures. Cependant, lorsque les échantillons sont insolés à de faibles intensités, les structures observées sont comparables à celles observées sur la figure III-8. Ces structures sont à comparer à celles obtenues dans le cas d'une irradiation à une puissance considérée comme élevée (300mW/cm²), et imagées sur la figure III-2.

C'est pourquoi il n'est pas possible de véritablement parler de seuil dans l'apparition du phénomène de structuration, mais plutôt d'un seuil par rapport à la définition des structures induites. Un exemple de surface observée au microscope à force atomique et correspondant à une irradiation d'une puissance de 50mW/cm² durant 1h30 est représentée sur l'image de gauche ci-dessous. L'image de droite représente le profil d'une coupe transverse correspondant à la ligne tracée sur l'image de gauche.

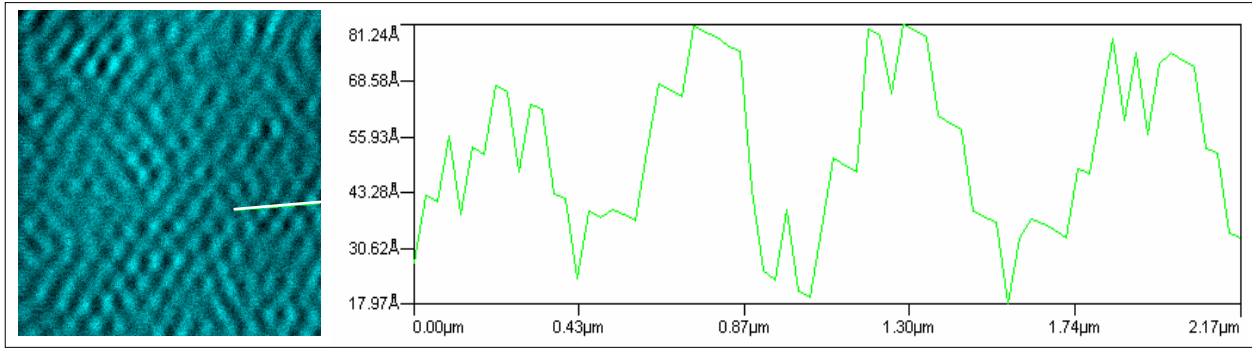


Figure III-8 : Image AFM ($7\mu\text{m} \times 7\mu\text{m}$) de la structuration de la surface d'un film de DR1-co-MMA après irradiation à $50\text{mW}/\text{cm}^2$ durant 90 minutes et profil d'une section transverse (effectuée selon la ligne représentée sur le scan AFM). L'épaisseur du film est de 350nm , la longueur d'onde de 514nm et la polarisation linéaire.

Comme il peut être remarqué sur l'image de gauche, les structures commencent seulement à se former et il n'est pas possible de définir de parfaits hexagones, ce qui se traduit sur la section de droite par un profil non sinusoïdal. Bien que faibles (inférieures à dix nanomètres), les amplitudes de modulation ne peuvent néanmoins pas être considérées comme nulles et une organisation de la surface apparaît d'ores et déjà distinctement.

Afin de mieux définir la notion de structures bien et mal définies, nous avons comparé la transformée de Fourier de structures bien définies (figure III-6) à la Transformée de Fourier de structures moins bien définies et les résultats sont présentés sur la figure ci-dessous :

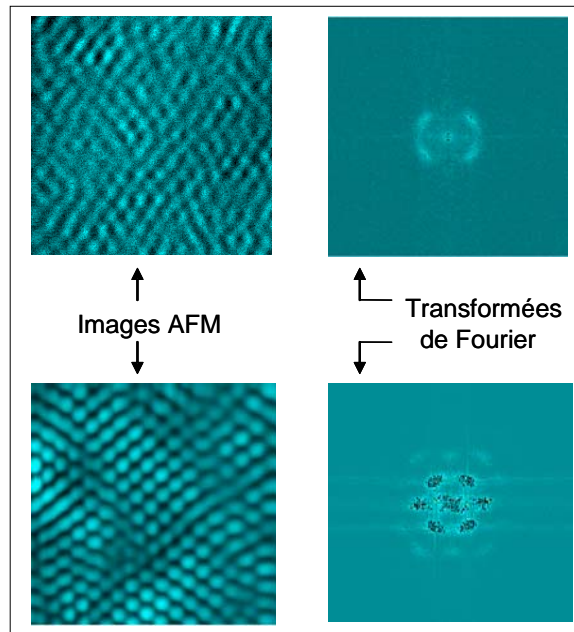
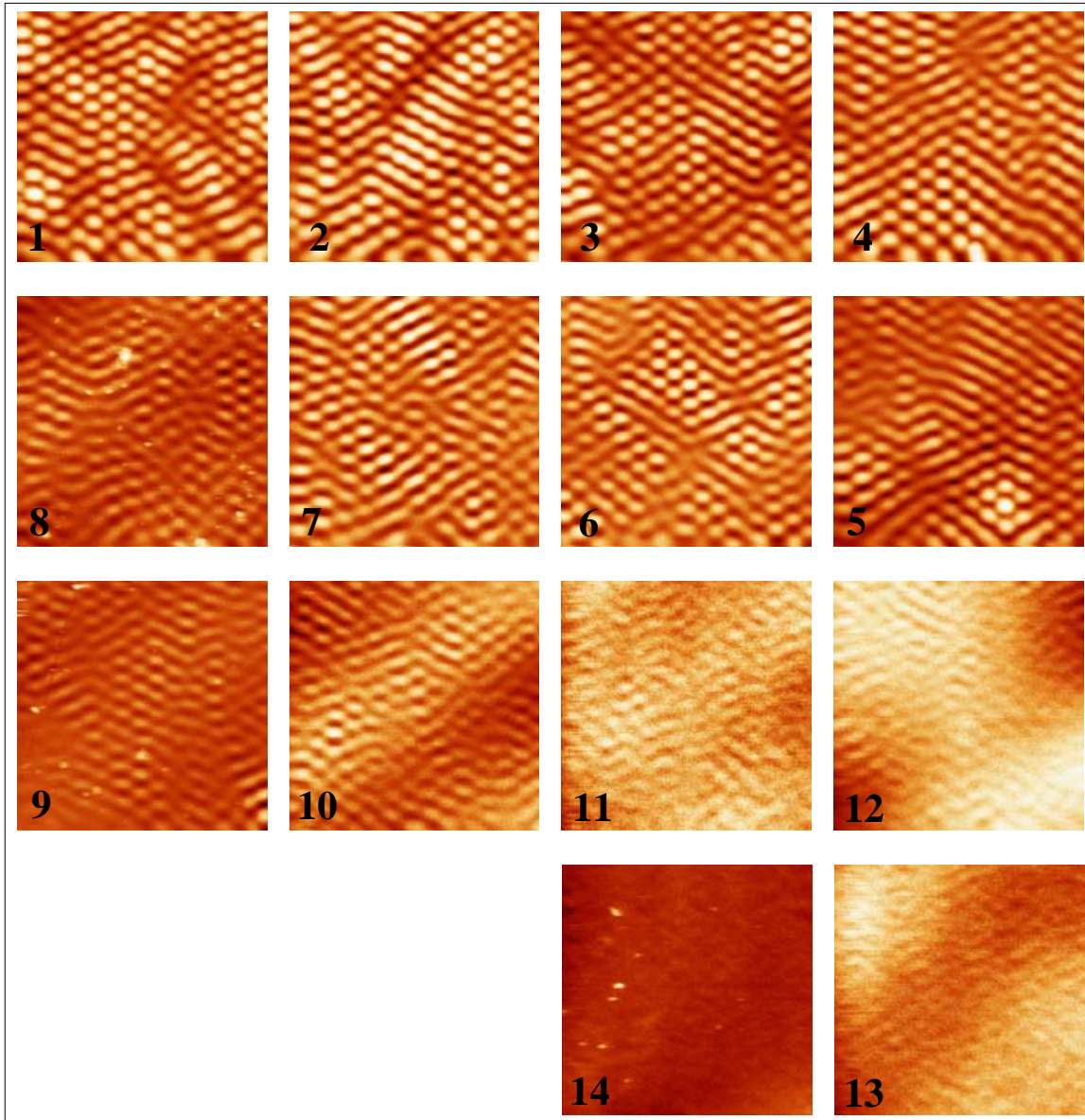


Figure III-9 : Illustration de la notion de structures bien définies (en bas) et mal définies (en haut). L'image AFM ($7\mu\text{m} \times 7\mu\text{m}$) du bas correspond à l'irradiation d'un film de 300nm d'épaisseur durant 100 minutes à une intensité de $300\text{mW}/\text{cm}^2$, avec une polarisation verticale du faisceau. L'image du haut correspond à l'irradiation d'un film de 300nm d'épaisseur durant 45 minutes à une intensité de $100\text{mW}/\text{cm}^2$, avec une polarisation horizontale du faisceau. A droite de chaque image AFM est représentée sa transformée de Fourier.

Dans le cas de structures bien définies, on observe trois axes principaux fortement marqués confirmant l'orientation hexagonale des structures. Dans le cas de structures mal définies, on ne peut observer que deux axes très faiblement marqués : on peut difficilement conclure quant à une organisation hexagonale des structures photoinduites.

Parallèlement à ces expériences et toujours dans le but de caractériser le passage de structures bien à mal définies, différents scans AFM de l'échantillon ont été réalisés, en partant du centre de la zone irradiée et en se déplaçant progressivement vers l'extérieur de la zone. Le faisceau laser ayant un profil gaussien, l'intensité d'irradiation est plus élevée au centre de la gaussienne que sur les bords. Les résultats sont présentés sur la figure ci-dessous :



*Figure III-10 : Caractérisation par scans AFM multiples de la totalité de la zone insolée. L'image n°1 correspond au centre de la zone irradiée et l'image n°14 au bord de cette même zone. Entre chacune des 14 images, la pointe est déplacée d'environ 100 μm sur une même ligne. Le film a une épaisseur de 350nm, le temps d'irradiation est de 90 minutes, l'intensité d'irradiation de 450mW/cm², la longueur d'onde de 514nm et la polarisation du faisceau est verticale. Chaque image a une taille de 8 μm *8 μm .*

Lorsque l'on se situe au centre de la zone irradiée on observe des structures de type hexagonal, bien que certains endroits paraissent moins bien définis que d'autres. Puis, lorsque l'on s'éloigne progressivement de la zone centrale pour se rapprocher du bord, en scannant le long d'une ligne, les structures sont de moins en moins bien définies et les amplitudes de modulation décroissent progressivement et continûment. En limite de la zone d'irradiation, le film polymère n'est pratiquement plus structuré et apparaît comme vierge.

Ces images indiquent que le processus de structuration hexagonal n'est pas un phénomène à seuil : des structures sont toujours observables, leur plus ou moins bonne définition dépendant à la fois de l'intensité et du temps d'irradiation.

Nous avons aussi étudié la dynamique de croissance initiale des structures, c'est à dire l'évolution des amplitudes de modulation pour des courts temps d'irradiation. Différentes intensités d'illumination du film polymère ont été utilisées, toutes supérieures à 300mW/cm². Les résultats sont présentés sur la figure ci-dessous :

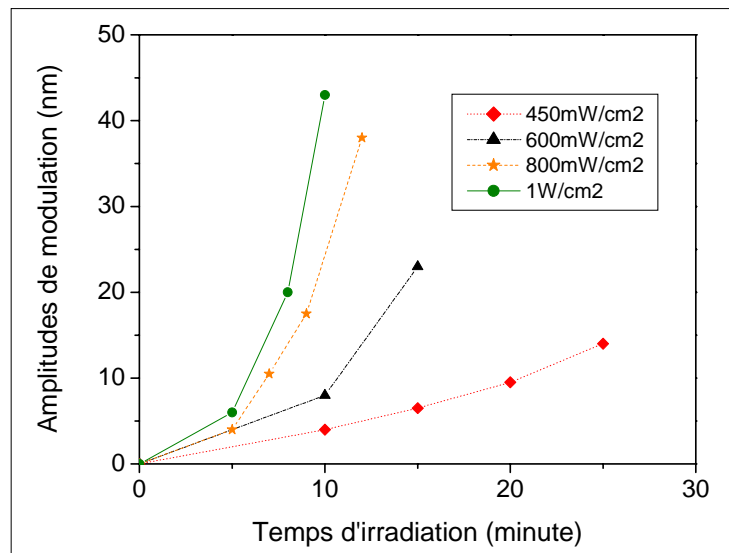


Figure III-11 : Dynamique initiale de croissance des structures. L'épaisseur du film est de 350nm, la polarisation linéaire et la longueur d'onde de 514nm.

Quelle que soit les puissances considérées, la croissance initiale est de forme exponentielle croissante, cette croissance étant d'autant plus forte que l'intensité d'irradiation est élevée. Il a donc été possible d'ajuster théoriquement chacune de ces courbes par une fonction exponentielle de la forme $e^{(t/\tau)}$ où t représente le temps d'irradiation et τ le temps caractéristique de croissance des structures photo-induites.

Sur la figure suivante est tracé le taux de croissance $1/\tau$ en fonction de l'intensité d'irradiation, les données expérimentale étant ensuite ajustées théoriquement par un fit linéaire. Le pourcentage d'erreur affecté à chaque point de la figure ci-dessous est attribué à la difficulté de mesurer de faibles amplitudes de modulation de façon précise.

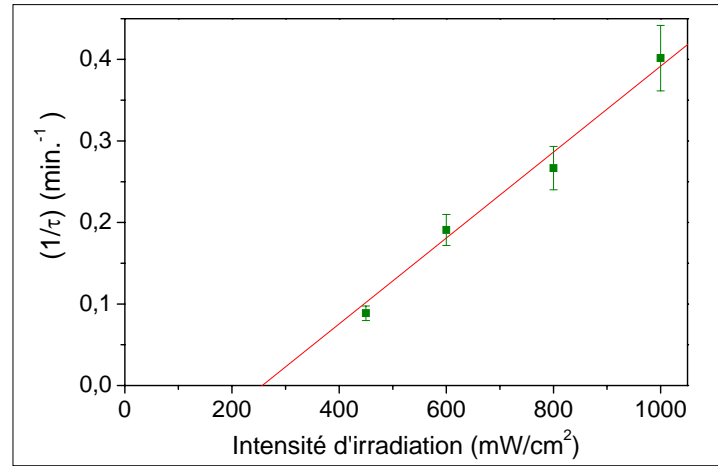


Figure III-12 : Taux de croissance des structures $1/\tau$ en fonction de l'intensité d'irradiation. Points expérimentaux (■) et approximation (-)

A partir de ce fit, nous pouvons donc voir que le taux de croissance $1/\tau$ est proportionnel à $|I - I_L|$ avec $I_L \approx 250 \text{ mW/cm}^2$. Cette valeur ne représente pas un seuil, mais plutôt, comme expliqué précédemment, une intensité à partir de laquelle un changement de dynamique de croissance des structures est observé.

1.2.3. Energie absorbée par le film polymère

La figure ci-dessous représente, pour différentes énergies absorbées par l'échantillon, les amplitudes de modulation obtenues en fonction de l'intensité incidente sur le film polymère.

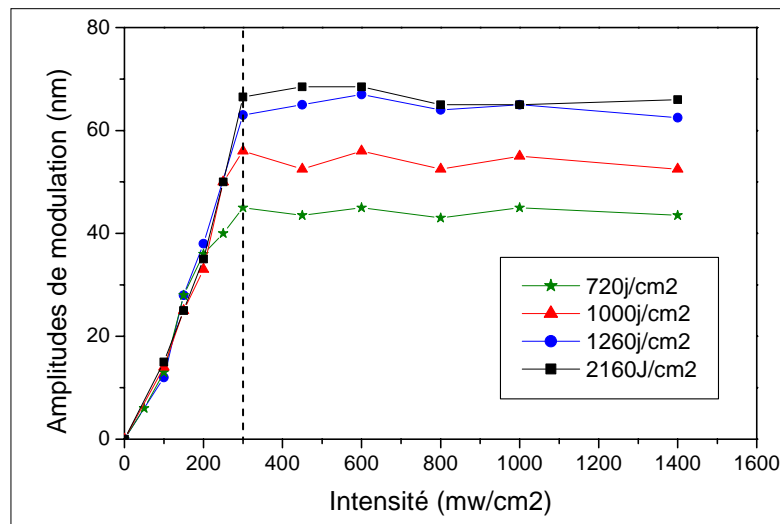


Figure III-13 : Amplitudes de modulation en fonction de l'intensité d'irradiation, pour différentes énergies absorbées par l'échantillon. Le film polymère a une épaisseur de 350nm, la polarisation est linéaire et la longueur d'onde de 514nm.

Pour des énergies absorbées inférieures à 1260 J/cm^2 , les amplitudes atteintes à saturation sont d'autant plus élevées que l'énergie absorbée est importante. En revanche, pour des énergies absorbées supérieures à 1260 J/cm^2 , les amplitudes de modulation saturent à une valeur de l'ordre de 70nm.

Pour des intensités d'irradiation supérieures à 300mW/cm^2 , les amplitudes de modulation atteignent une saturation dont la valeur dépend de la quantité d'énergie absorbée par le film polymère. On retrouve là aussi la présence de deux « dynamiques » différentes de croissance des structures.

Pour des intensités inférieures à 300mW/cm^2 , on observe une forte chute des amplitudes de modulation, ces dernières devenant inférieures à 10nm pour des intensités inférieures à 50mW/cm^2 , ce quelle que soit l'énergie absorbée par le polymère.

Cette valeur « seuil » de 300mW/cm^2 est à rapprocher des 250mW/cm^2 déduits des données de la figure III-9. Les écarts entre les deux valeurs peuvent s'expliquer par la difficulté à mesurer de faibles amplitudes de modulation. En effet, comme on peut le voir sur la figure III-6, du fait que les structures ne sont pas organisées sous forme d'hexagones, il est difficile de définir une section à partir de laquelle les amplitudes de modulation seront mesurées. Une moyenne doit donc être effectuée, en mesurant successivement les amplitudes sur différentes images correspondant à plusieurs endroits de la zone d'insolation. Ainsi, les données recueillies doivent être affectées d'un pourcentage d'erreur représenté par des barres entourant chaque point expérimental de la figure 10.

La figure suivante représente l'influence de l'énergie absorbée par le film polymère azoïque sur les amplitudes de modulation des structures hexagonales, ce pour différentes intensités d'irradiation.

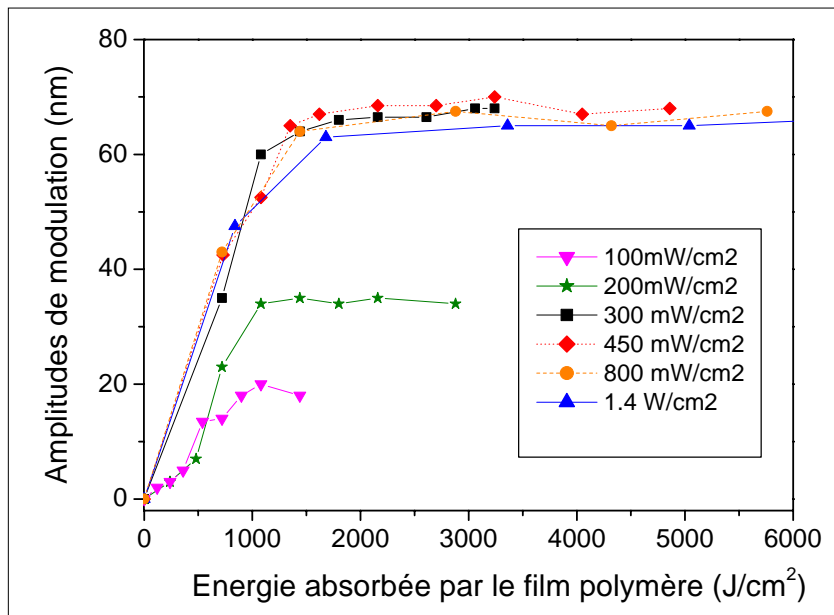


Figure III-14 : Amplitudes de modulation de structures en fonction de l'énergie absorbée par le film polymère, pour différentes intensités d'irradiation. Le film a une épaisseur de 350nm , la polarisation du faisceau est verticale et la longueur d'onde de 514nm .

Comme attendu, la dynamique de croissance des structures est semblable à celle observée sur les figures III-7 et III-13. Les amplitudes de modulation augmentent progressivement en fonction de l'énergie absorbée par le film polymère, ce jusqu'à une énergie de l'ordre de 1100J/cm^2 . Puis, une phase de saturation est atteinte : quelle que soit l'énergie absorbée, les amplitudes de modulation restent alors constantes.

Deux régimes différents peuvent être observés en fonction de l'intensité d'irradiation utilisée. Lorsque cette dernière est supérieure ou égale à 300mW/cm^2 , les amplitudes de modulation à

saturation atteignent les mêmes valeurs, dépendantes uniquement de l'énergie absorbée par le film polymère et non de l'intensité d'irradiation. Cette valeur « seuil » est déjà visible sur les figures III-7 et III-13.

En revanche, lorsque cette dernière est plus faible, typiquement inférieure à 300mW/cm^2 , on peut remarquer que les amplitudes de modulation atteintes à saturation sont d'autant moins importantes que l'intensité est peu élevée, ce quelle que soit la quantité d'énergie absorbée par le film polymère.

Bien que fonctions de l'énergie absorbée par le film polymère, les amplitudes de modulation des structures hexagonales apparaissent donc comme fortement dépendantes de l'intensité d'irradiation du film polymère.

En effet, à forte intensité (supérieures ou égales à 300mW/cm^2), la valeur plateau atteinte à saturation par les amplitudes de modulation est indépendante de l'intensité utilisée et ne dépend que de l'énergie totale absorbée, deux valeurs équivalentes du produit « temps d'irradiation \times intensité d'irradiation » conduisant à des amplitudes de modulation égales. Ainsi, une irradiation de deux heures à 1W/cm^2 permet l'obtention de structures avec des amplitudes de modulation égales à celles obtenues dans le cas d'une irradiation de quatre heures à 500mW/cm^2 .

En revanche, à faibles intensités (inférieures à 300mW/cm^2), cette valeur plateau obtenue à saturation va être fonction de l'intensité d'irradiation. Ainsi, à énergie absorbée équivalente, le film polymère ayant été irradié avec une intensité plus faible est structuré de façon hexagonale mais avec des amplitudes de modulation moins élevées que dans le cas où l'intensité d'irradiation est plus grande. Lorsque l'intensité d'irradiation est trop peu élevée (50mW/cm^2), les amplitudes de modulation ne dépassent pas 10nm quelle que soit l'énergie accumulée et les structures sont moins bien définies.

Une valeur « seuil » égale à 300mW/cm^2 peut donc être déduite de toutes les figures : III-7, III-12, III-13, et III-14. Cette intensité correspond en réalité à un changement dans la dynamique de croissance des structures. Expérimentalement, cela se traduit par une dynamique de croissance plus ou moins « lente » en fonction de l'intensité d'irradiation, ou bien encore par des amplitudes de modulation à saturation plus ou moins élevées.

1.2.4. Molécule azoïque utilisée

Dans le but d'essayer de déterminer plus précisément le rôle joué par la molécule azoïque lors du processus de formation des structures hexagonales, et notamment afin de savoir si l'apparition de structures hexagonales est dépendante de la conjugaison du chromophore, nous avons utilisé deux autres molécules azoïques synthétisées au laboratoire et greffées dans les mêmes proportions que le DR1 au squelette du polymère polyméthacrylate de méthyle (PMMA). Ces deux molécules ont été nommées DOPR (N-éthyl-N-hydroxyéthyl-4-(4'-cyanophénylazo)phénylamine) et DYPR (N-éthyl-N-hydroxyéthyl-4-phénylazophénylamine). Leurs formules chimiques ainsi que celle du DR1 (N-éthyl-N-hydroxyéthyl-4-(4'-nitrophénylazo)phénylamine) sont représentées sur la figure suivante.

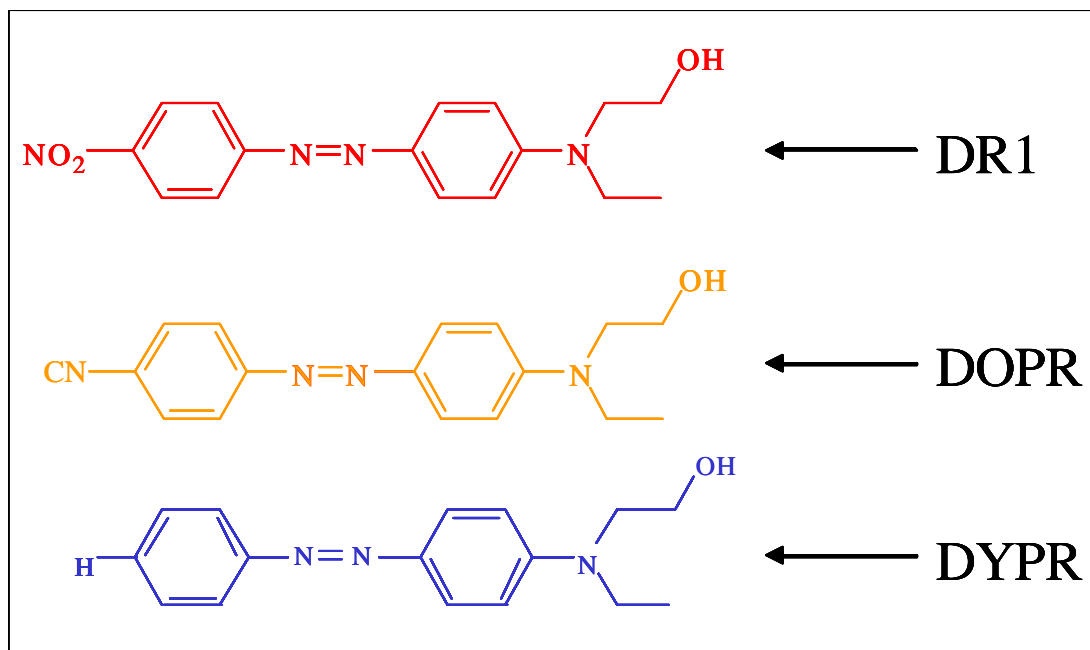


Figure III-15 : Formules chimiques des différentes molécules azoïques ayant été greffées sur les chaînes du PMMA afin d'étudier l'influence de la nature du chromophore sur le processus de structuration hexagonal.

Toutes ces molécules azoïques possèdent une double liaison azote leur permettant de s'isomériser, les copolymères obtenus après greffage de ces chromophores au squelette du PMMA possèdent donc des propriétés similaires au copolymère DR1MA/MMA en ce qui concerne les propriétés de mouvement moléculaire photo-induit.

Le fait que ces molécules soient substituées différemment influe sur leurs propriétés spectroscopiques ainsi que photochimiques^[5] : ces trois molécules azoïques ont donc a priori des temps caractéristiques d'isomérisation différents.

La molécule de DOPR se différencie de la molécule de DR1 par la présence sur un cycle benzénique d'un groupement cyano à la place du groupement NO₂ tandis que la molécule de DYPR se différencie des molécules de DR1 et DOPR par l'absence de groupement accepteur d'électrons. Du fait que le groupement NO₂ soit un groupement accepteur d'électrons plus « fort » que le groupement cyano, la molécule de DOPR est moins conjuguée que la molécule de DR1, et donc, le gap d'énergie existant entre les niveaux HOMO (Highest occupied molecular orbital) et LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) de la molécule de DR1 est plus petit que celui existant entre les niveaux HOMO et LUMO de la molécule de DOPR.

Ainsi, dans le cas du DOPR, et en comparaison du DR1, les électrons vont devoir absorber une plus grande énergie pour franchir le gap et passer du niveau HOMO au niveau LUMO, ce qui va se traduire par un décalage vers les courtes longueurs d'onde du spectre d'absorption de cette molécule par rapport au spectre d'absorption de la molécule de DR1. Ce phénomène est encore plus marqué pour la molécule de DYPR, encore moins conjuguée que la molécule de DOPR.

Les spectres d'absorption des molécules de DR1, DOPR, et DYPR greffées sur les chaînes du PMMA sont présentés sur la figure suivante.

^[5] H. Rau, Photoisomerization and photo-orientation of azobenzenes, *Photoreactive organic thin films*, 2002, edited by Z. Sekkat and W. Knoll, Academic Press

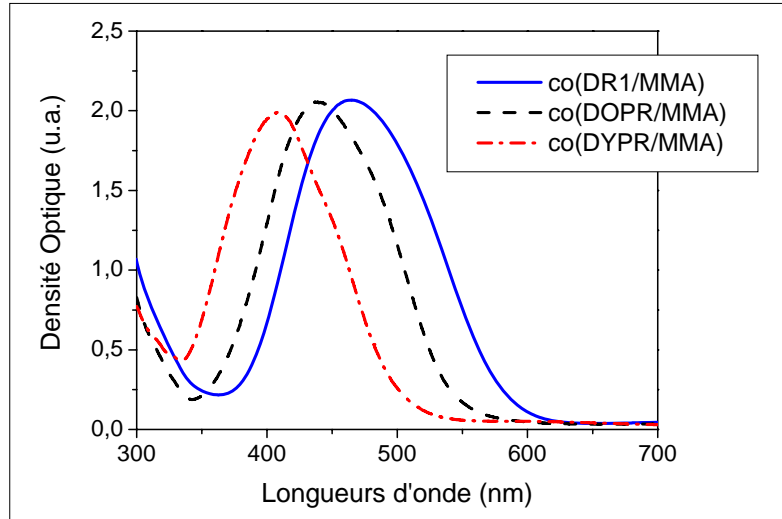


Figure III-16 : Spectres d'absorption des copolymères DR1MA/MMA (ligne), DOPRMA/MMA (pointillés), et DYPRMA/MMA (points-pointillés). L'épaisseur des films était respectivement de 350nm, 360nm, et 490nm.

Comme expliqué précédemment, on peut observer un décalage d'autant plus important des spectres d'absorption vers les courtes longueurs d'ondes que la molécule azoïque est moins conjuguée.

Les films polymères contenant ces molécules de colorant et dont les spectres d'absorption ont été présentés ci-dessus, sont ensuite irradiés en incidence normale par un unique faisceau laser de longueur d'onde 514nm.

Les spectres d'absorption des molécules étant différents, nous avons réalisé les expériences en utilisant une intensité et un temps d'irradiation permettant de se situer dans la zone de saturation des amplitudes de modulation de chaque copolymère.

Ainsi, chaque film a été irradié durant une heure avec une intensité de $1\text{W}/\text{cm}^2$ et les résultats des différentes irradiations sont présentés sur la figure ci-dessous :

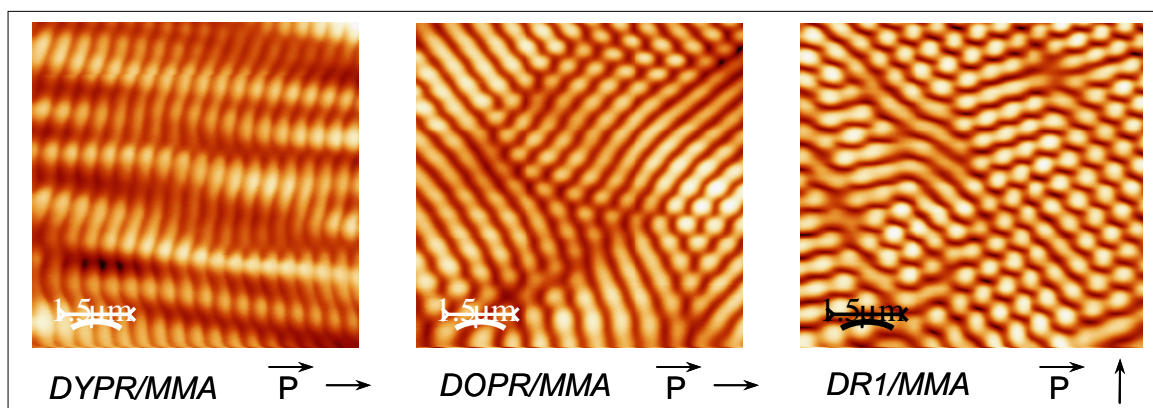


Figure III-17 : Images obtenues au microscope à force atomique de films de DR1MA/MMA, DOPRMA/MMA et DYPRMA/MMA ayant été irradiés durant une heure avec une intensité de $1\text{W}/\text{cm}^2$. L'épaisseur des films polymères était respectivement de 350nm, 360nm, et 490nm. La longueur d'onde du faisceau était de 514nm et sa polarisation est indiquée pour chaque image par une flèche.

Irradiation du DR1MA/MMA :

Les structures observées sont des plots plus ou moins bien organisés sous forme d'hexagones allongés, ces derniers étant orientés selon la direction de polarisation de la lumière, comme décrits précédemment dans ce chapitre. Certaines zones apparaissent mal définies, les plots semblant liés entre eux.

Irradiation du DOPRMA/MMA :

Seuls quelques plots organisés sous forme d'hexagones se sont formés au cours de l'irradiation. On observe principalement deux systèmes de franges, orientés à soixante degrés les uns des autres, ces dernières ayant tendance à s'automoduler pour laisser apparaître des plots.

Irradiation du DYPRMA/MMA :

Plus aucun hexagone n'est observable, seules des franges sont visibles, l'orientation de ces dernières étant perpendiculaire à la direction de polarisation de la lumière. Néanmoins, pour une raison encore non déterminée, selon les échantillons utilisés et pour ce copolymère uniquement, il peut aussi être observé des structures de formes hexagonales à la surface du film polymère après irradiation. Les structures hexagonales apparaissent pour des temps et intensités d'irradiation équivalents à ceux conduisant à la formation de franges.

À la vue de ces résultats, il apparaît donc que tous les copolymères que nous avons utilisés peuvent être structurés sous l'effet d'une irradiation lumineuse polarisée dont la longueur d'onde est comprise dans la bande d'absorption de la molécule azoïque. Il apparaît que le type de structure photo-induite dépend de la conjugaison du chromophore azoïque utilisé. En fonction de celle-ci, des franges, hexagones ou bien des structures « intermédiaires » sont observées.

Ho et al. ^[6] montrent que le temps d'isomérisation Trans-Cis pourrait dépendre de la conjugaison de la molécule azoïque, ce dernier étant d'autant plus rapide que la molécule est conjuguée. Étant donné nos observations, on peut donc supposer que la formation de structures photoinduites, ainsi que leur forme, serait dépendante du temps d'isomérisation Trans-Cis de la molécule azoïque utilisée.

D'après la figure III-17, et en faisant l'hypothèse précédente, la surface du polymère se structurerait sous forme de franges lorsque la molécule cycle lentement et sous forme d'hexagones d'autant mieux définis que le temps d'isomérisation serait plus rapide.

Quel que soit le copolymère utilisé, la période des structures hexagonales (dans le cas où des hexagones sont observables à la surface du film de DYPRMA/MMA) photoinduites est équivalente et de l'ordre de 600nm.

Le processus de structuration hexagonal photo-induit pourrait donc dépendre de la dynamique de photoisomérisation du chromophore utilisé.

Cette explication est cependant soumise à caution car il n'a pas été possible de déterminer et comparer les différents temps d'isomérisation Trans-Cis de ces trois molécules différentes. Bizarrement, dans le cas du DYPRMA/MMA, des hexagones ou bien des franges peuvent être alternativement observés selon l'échantillon utilisé, la raison de cette observation n'ayant pu être encore déterminée.

^[6] M. S. Ho, A. Natansohn, C. Barrett, P. Rochon, Azo polymers for reversible optical storage. 8. The effect of polarity of the azobenzene groups, *Can. J. Chem.*, **1995**, 73, 1773

1.2.5. Influence de la longueur d'onde d'irradiation

L'absorption de la molécule azoïque de DR1 étant plus ou moins importante selon la longueur d'onde utilisée, nous avons étudié l'influence de cette dernière sur la période des structures hexagonales photoinduites.

Le résultat est indiqué sur la figure ci-dessous :

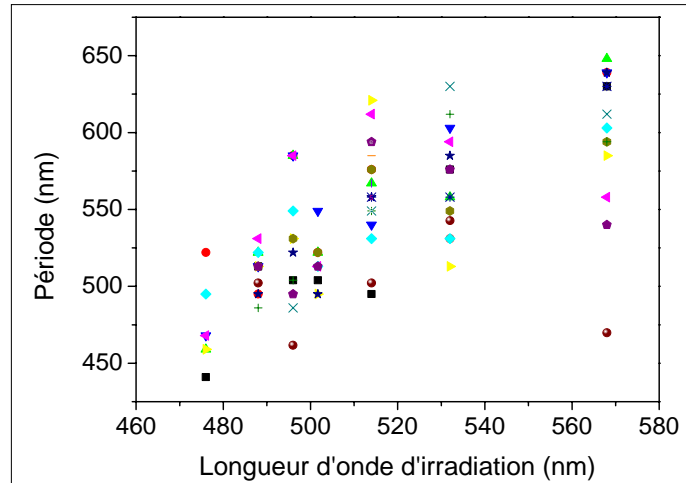


Figure III-18 : Période des structures hexagonales en fonction de la longueur d'onde d'irradiation. L'épaisseur de film polymère est de 350nm, l'intensité et le temps d'irradiation de 1W/cm² et deux heures. La polarisation de faisceau est linéaire.

Pour une longueur d'onde donnée, chaque point indiqué représente une valeur de période mesurée sur un échantillon.

Lorsque l'on trace sur l'image AFM une section de taille équivalente à une dizaine d'hexagones afin de déterminer la période des structures, il apparaît que ces dernières ne sont pas toujours bien définies sur toute la longueur de la section tracée. Ceci explique que selon l'endroit où est prise la mesure, des périodes différentes peuvent être mesurées.

Néanmoins, bien que de très grands écarts puissent être observés (100nm) pour une longueur d'onde donnée sur la mesure de la valeur d'une période, il est possible d'observer une augmentation de cette dernière avec la longueur d'onde d'irradiation : la période des structures hexagonales semble être différente selon la longueur d'onde d'irradiation utilisée.

Ceci indique donc que le phénomène de structuration hexagonal photoinduit est un phénomène optique pouvant être optiquement contrôlé.

1.2.6. Réversibilité du processus de structuration

Une fois la structuration du polymère achevée, nous avons essayé de voir si ce phénomène était réversible ou non, c'est à dire s'il était possible optiquement ou bien encore thermiquement d'effacer les structures photo-induites.

Effacement optique

Le principe de l'expérience s'inspire des résultats obtenus lors de la formation de réseaux de surface où il est possible d'effacer le réseau inscrit par irradiation à l'aide d'un seul faisceau possédant une polarisation choisie en fonction de la polarisation des faisceaux d'écriture. Dans le cas présent, il s'agit dans une première étape de créer des structures à la surface du

film polymère, puis d'irradier une seconde fois ces structures, le faisceau ayant alors une polarisation différente de celle utilisée lors de la première irradiation.

Les films polymères utilisés possèdent une épaisseur de 540nm, la longueur d'onde d'irradiation est de 514nm, la puissance d'irradiation de 300mW/cm² et le temps d'irradiation est d'une heure, que ce soit pour la première ou bien pour la seconde irradiation.

Les structures sont inscrites dans un premier cas avec une polarisation linéaire, la polarisation du faisceau lors de la seconde irradiation étant alors circulaire. Dans un second cas, la première polarisation utilisée est circulaire et la seconde est linéaire.

Dans les deux cas, les structures observées par microscopie à force atomique suite à la seconde irradiation sont équivalentes à celles que l'on observe suite à la première irradiation. Ainsi, après une première irradiation avec une polarisation linéaire et une seconde irradiation avec une polarisation circulaire, on observe des structures organisées sous forme d'hexagones et non pas des structures ne présentant pas d'orientation privilégiée, ce que l'on obtient lors d'une irradiation avec une polarisation circulaire.

Les structures que nous induisons à l'aide d'un seul faisceau apparaissent donc comme n'étant pas effaçables optiquement. De plus, la polarisation de la première irradiation fixe leur orientation, celle-ci n'étant pas modifiable par une seconde insolation. Cette dernière observation peut être expliquée par le blanchiment observé suite à la première insolation. Bien que des structures se soient formées, il se peut que certaines liaisons des molécules de colorant responsables de la migration de matière se soient cassées durant l'insolation, suite aux différents cycles d'isomérisation de ces molécules. Ainsi, les structures seraient « figées » et ne pourraient plus évoluer lors de la seconde irradiation.

Effacement thermique

L'épaisseur des films polymère est de 350nm, la longueur d'onde d'irradiation de 514nm, et la polarisation d'écriture linéaire. Un des échantillons est irradié durant une heure à une puissance 1W/cm², le second échantillon étant irradié durant deux heures à une puissance de 300mW/cm². Afin de voir si le phénomène de structuration est réversible thermiquement, les échantillons sont ensuite placés dans une étuve portée à 140°C puis 160°C, la température de transition vitreuse du copolymère utilisé étant de 120°C. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant, les chiffres de la colonne de droite indiquant les amplitudes de modulation. Chaque échantillon est scanné immédiatement après sortie de l'étuve.

Amplitudes de modulation (Δh) après une irradiation d'une heure à 1W/cm ² , avant passage à l'étuve	58 nm
Δh après deux heures à 140°C	33 nm
Δh après quatre heures à 140°C	32 nm
Δh après quatre heures à 160°C	22 nm

Amplitudes de modulation (Δh) après une irradiation de deux heures à 300mW/cm ² , avant passage à l'étuve	64 nm
Δh après deux heures à 140°C	35 nm
Δh après quatre heures à 160°C	31 nm

Quels que soient le temps ainsi que l'intensité d'irradiation, les structures ne peuvent pas être totalement effacées de façon thermique, bien que des températures supérieures à la température de transition vitreuse aient été utilisées.

Le processus de formation des structures hexagonales photo-induites apparaît comme étant non totalement réversible, thermiquement et optiquement.

L'interaction en incidence normale entre un film polymère de DR1MA/MMA et un faisceau laser polarisé dont la longueur d'onde est comprise dans la bande d'absorption du chromophore peut conduire à la formation de structures hexagonales à la surface du polymère. Un autre moyen d'inscrire des réseaux de maille hexagonale est d'utiliser l'interférence de faisceaux lasers polarisés. Ceci est théoriquement réalisable en inscrivant trois réseaux les uns à la suite des autres et en tournant l'échantillon de cent-vingt degrés entre chaque irradiation, ou bien en ne réalisant qu'une seule insolation et en utilisant trois faisceaux simultanément (à 120° les uns des autres). La mise en place du montage expérimental permettant l'obtention de tels motifs est cependant délicate, la superposition de trois faisceaux de même intensité et de mêmes angles d'incidence sur le film polymère n'étant pas aisée. De plus, les différents essais effectués montrent que les résultats ne sont pas aussi simples à obtenir qu'on ne pourrait le penser, l'inscription d'un second réseau à cent vingt degrés d'un premier détruisant partiellement ce dernier, les motifs obtenus ne pouvant donc être assimilés à des réseaux de maille hexagonale.

1.3. Origines possibles : rappel de phénomènes déjà décrits

La formation de motifs périodiques a été le sujet de beaucoup d'études et les hexagones et autres structures régulières peuvent être trouvés dans un grand nombre de systèmes physiques différents. Dans le but de déterminer l'origine du processus de formation de ces structures hexagonales photo-induites, nous avons donc cherché à comparer les différents résultats expérimentaux présentés précédemment à différents modèles déjà proposés et décrivant la formation de structures périodiques, ceci afin de voir si ces derniers ne pourraient pas expliquer le phénomène observé dans notre cas.

1.3.1. Origine purement thermique

La formation de structures à la surface de fluides est un phénomène depuis longtemps étudié et a pour origine des instabilités hydrodynamiques pouvant être de différents types selon la nature du système considéré, mais ayant toutes comme point commun la convection, phénomène se traduisant par exemple par le miroitement de l'air chaud au dessus d'une route goudronnée, les courants océaniques ou bien encore la circulation atmosphérique.

Ce phénomène peut être illustré lorsque l'on fait chauffer de l'eau sur une plaque : la chaleur reçue de cette dernière élève la température de l'eau au fond du récipient. Au début, la chaleur

va se propager vers le haut par conduction, c'est à dire qu'elle diffuse dans le fluide immobile à partir d'un élément du fluide vers les éléments voisins, pour finalement s'évacuer à la surface. Lorsque l'on continue à chauffer, il arrive un moment où la conduction ne suffit plus à évacuer la chaleur et un autre mécanisme apparaît, permettant le transport de la chaleur non plus par le fluide immobile mais par le fluide en mouvement : c'est la convection.

1.3.1.1. Instabilités hydrodynamiques de type Rayleigh-Bénard et Bénard-Marangoni ^[7]

Instabilité de Rayleigh-Bénard

Un fluide est contenu entre deux plaques à des températures différentes, et soumis au champ de gravitation, le gradient de température étant alors vertical. L'instabilité se produit lorsque la température de la plaque inférieure est plus élevée que celle de la plaque du dessus, les particules de fluides de plus forte densité se situant alors au dessus de celles de plus faible densité. Lorsque la différence de température excède une certaine valeur appelée seuil de l'instabilité, le fluide est mis en mouvement et il y a apparition de rouleaux contrarotatifs parallèles dans l'ensemble du fluide. Ce phénomène est due à une perturbation initiale de la température par rapport à celle d'équilibre. En effet, les particules moins denses du dessous subissent une poussée d'Archimède et induisent un mouvement ascendant de fluide chaud qui, au contact de fluide plus froid va lui même se refroidir et retomber au fond. Là, les particules se réchauffent à nouveau et remontent. La perturbation initiale de température est continuellement renforcée et le processus va alors s'auto entretenir. Des rouleaux sont observés à la surface du fluide.

Instabilité de Bénard-Marangoni

Ce type d'instabilité apparaît lorsque la face inférieure d'une couche de liquide est chauffée alors que sa surface supérieure est libre, et est due aux forces induites sur cette surface libre par des gradients de tension superficielle. Au dessus d'une certaine différence de température, des cellules hexagonales d'écoulement apparaissent entre la face chauffée et la surface libre. Le fluide possède alors un mouvement ascendant au centre des hexagones et descendant sur les bords de ces derniers. La taille des hexagones est du même ordre de grandeur que l'épaisseur de la couche de fluide. Le principe de formation de ces hexagones est le suivant : si l'on suppose en un point de la surface libre une légère augmentation de la température, il y a ensuite, due à la variation de la tension superficielle avec la température, expulsion du fluide de façon radiale vers les bords de la cellule hexagonale (d'une zone chaude vers une zone plus froide). Afin de conserver la masse, il y a remontée du fluide plus chaud provenant du bas de la cellule. L'apport de chaleur vient ainsi renforcer la perturbation initiale. L'effet moteur de l'instabilité est ici la différence de tension superficielle entre les zones de la surface du liquide à des températures différentes.

Comme dans le cas de l'instabilité de Rayleigh-Bénard, les paramètres pouvant conduire à une stabilisation du phénomène sont la diffusion thermique et la viscosité qui respectivement uniformisent la distribution de température et ralentissent le mouvement des particules de fluide.

^[7] E. Guyon, J. P. Hulin, L. Petit, *Hydrodynamique physique*, Savoirs Actuels, Editions du CNRS, 2001

Ainsi, quel que soit le modèle hydrodynamique considéré, une instabilité due à une perturbation initiale du système en équilibre est à l'origine du phénomène d'apparition de rouleaux ou d'hexagones. Dans ces deux cas, la perturbation est de forme thermique, un gradient de température devant atteindre un certain seuil pour que l'instabilité puisse s'amorcer.

Afin de comparer ces phénomènes purement thermiques au processus de structuration hexagonale observé dans notre cas, nous avons étudié l'influence de la température sur le processus de structuration en chauffant le film polymère durant l'irradiation. Ceci est réalisé en plaquant l'échantillon contre une plaque de métal conducteur de chaleur et équipée d'une résistance chauffante. Un contrôleur de température permet ensuite de régler la température à atteindre. L'irradiation de l'échantillon commence seulement lorsque ce dernier a atteint la température T puis se poursuit lorsque cette dernière est diminuée jusqu'à température ambiante. La température de transition vitreuse du DR1-co-MMA étant de cent-vingt degrés, nous avons réalisé des expériences à différentes températures et les résultats sont présentés sur les images ci-dessous :

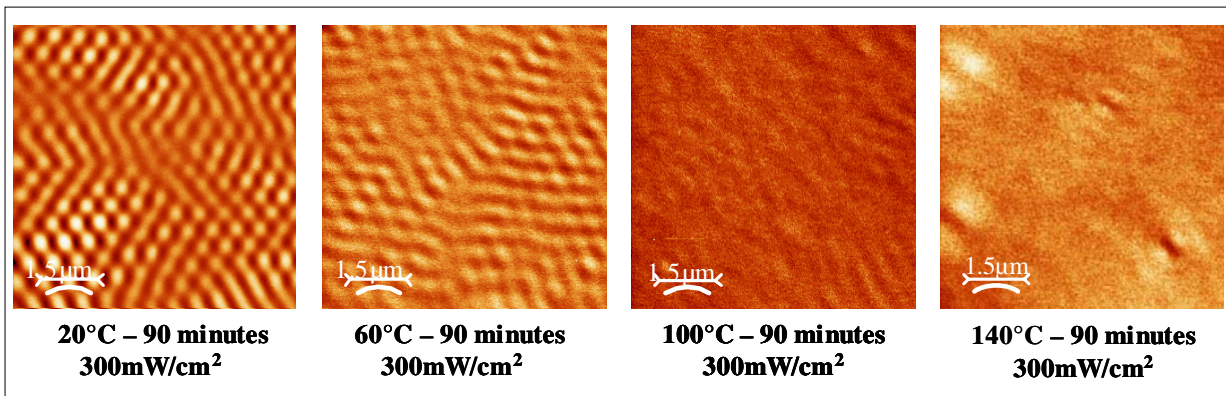


Figure III-19 : Images AFM des structures observées après irradiation d'un film polymère durant 90 minutes à 300mW/cm². Les trois images correspondent à quatre irradiations réalisées à quatre températures différentes de l'échantillon : 20°C, 60°C, 100°C et 140°C. La longueur d'onde d'irradiation est de 514nm, l'épaisseur du film de 500nm et la polarisation du faisceau linéaire.

L'image de gauche correspond à une irradiation à une température ambiante et les structures sont celles que l'on observe habituellement. La seconde image a elle été obtenue après irradiation d'un échantillon porté à 60°C durant l'insolation, et l'on peut voir que les structures sont beaucoup moins bien définies. Lorsque la température de l'échantillon durant l'insolation est augmentée à 100°C pour se rapprocher de la température de transition vitreuse (120°C), on devine seulement une très faible modification de la surface. Lorsque la température est supérieure à la température de transition vitreuse (140°C), plus aucune structure ne peut être observée à la surface du film polymère.

Lors de l'élévation de la température de l'échantillon, deux phénomènes physiques vont entrer en compétition : un phénomène de mouvement photoinduit des chromophores, ces derniers s'orientant dans une direction perpendiculaire à la direction de polarisation de la lumière incidente après des cycles successifs d'isomérisation, et un phénomène de désorientation des molécules azoïques apparaissant lorsque l'on chauffe l'échantillon et que l'on se rapproche de la température de transition vitreuse, ce processus de désorientation étant dû à l'agitation thermique des molécules.

Ainsi, à température ambiante, le phénomène de désorientation dû à l'agitation thermique est négligeable devant le phénomène de mouvement photoinduit des molécules par le champ électromagnétique: on observe des structures hexagonales. En revanche, à 100°C par exemple, l'agitation thermique ne peut plus être négligée, les chromophores subissent un mouvement de vibration aléatoire permanent ne leur permettant plus d'être « orienté » efficacement par le champ électromagnétique : aucune structure ne peut se créer.

Bien entendu, ce raisonnement ne peut être validé que si l'on considère que le déplacement de matière conduisant à l'apparition de creux et de bosses à la surface du film polymère est du, au niveau microscopique, à une migration moléculaire ayant pour origine les cycles successifs d'isomérisation des molécules azoïques.

Lorsque l'on regarde après irradiation la zone insolée, un blanchiment est visible sur tous les échantillons. De plus, entre polariseurs croisés, de la biréfringence est observable, ce quelle que soit la température à laquelle a été porté l'échantillon durant l'insolation. Ceci indique donc que malgré l'agitation thermique, une orientation s'est créée au niveau de la zone irradiée durant l'insolation.

1.3.1.2. Conclusion

Le fait que les structures se développent plus efficacement à température ambiante tend donc à prouver que le rôle joué par la température, bien que ne pouvant être totalement négligé, peut ne pas être pris en compte dans une première approche de la compréhension du processus de formation des motifs photo-induits observés.

De plus, le fait que dans notre cas, la structuration hexagonale apparaisse fortement dépendante de la polarisation du faisceau laser nous a conduits à rejeter une possible origine purement thermique de type Rayleigh-Bénard ou Bénard-Marangoni.

1.3.2. Interférences produites à la surface de films

Après avoir éliminé une origine purement thermique au phénomène d'autostructuration observé, nous examinons dans ce paragraphe l'influence possible d'interférences générées à la surface du film polymère.

Dans la littérature, on trouve en effet divers exemples où la formation de structures spontanées fortement périodiques peut aussi se développer à la surface de pratiquement tout type de matériaux solides illuminés par un faisceau laser unique d'intensité suffisante, pulsé ou continu^[8,9]. La formation de ces structures possède plusieurs propriétés communes avec les anomalies de Wood présentes dans les réseaux de diffraction^[8] (R. W. Wood observa sur différents types de réseaux de diffraction, que la lumière diffractée dans un ordre possédait un « trou » dans son efficacité de diffraction lorsque les conditions étaient telles qu'un autre ordre, à la même longueur d'onde, était diffracté à quatre vingt dix degrés) et peuvent donc en ce sens être nommées anomalies de Wood stimulées.

Ces phénomènes ont été mis à profit par un procédé dit LIPSS (laser Induced Periodic Surface Structure), processus de structuration apparaissant à la surface de matériaux irradiés par un

^[8] A. E. Siegman, P. M. Fauchet, Stimulated Wood's anomalies on laser-illuminated surfaces, *IEEE J. Quantum Elec.*, **1986**, 22, 1384

^[9] D. Bäuerle, Instabilities and structure formation, *Laser processing and chemistry*, Springer, **2000**, 571

faisceau laser polarisé, dépendant de l'intensité utilisée, et conduisant à l'observation de franges à la surface du matériau.

Le principe de ce processus de structuration réside en l'interférence entre deux ondes :

- l'onde incidente issue du laser
- une onde de surface ayant pour origine la diffusion de l'onde incidente par la rugosité de l'échantillon, supposée non nulle.

Ce phénomène a tout d'abord été découvert sur les matériaux inorganiques par irradiation laser d'échantillons semi-conducteurs^[10] (tels du silicium, du germanium) ou métalliques^[11] (aluminium, cuivre). Depuis maintenant une dizaine d'années, ce sont principalement les travaux de Lazare^[12] et Dyer^[13] qui ont permis de mettre en évidence ce mécanisme sur des polymères.

Dans le cas des polymères, cette interférence conduit à une modulation spatiale de l'énergie absorbée par le matériau et résulte en un fort échauffement ou une photolyse périodique de ce dernier. Ce processus implique donc l'existence de rugosité à la surface de l'échantillon, la taille de ces dernières ne devant donc pas être trop faible par rapport à la longueur d'onde utilisée. Les lasers utilisés sont principalement des lasers excimères, opérant à des longueurs d'onde de 193nm ou 248nm. La fluence utilisée doit être située entre deux limites : une limite inférieure en dessous de laquelle aucune structuration n'est observée, et une limite supérieure correspondant au seuil d'ablation du polymère utilisé. Ces deux limites dépendent à la fois de la longueur d'onde mais aussi du polymère utilisé.

Différents polymères ont été utilisés tels par exemple du poly(éthylène téréphtalate), du polyimide ou bien encore du polystyrène^[14,15]. Dans la plupart des cas, la longueur de pénétration du rayonnement à 193nm ou 248nm est inférieure à 0.1µm, ce qui implique que seule une faible quantité d'énergie par impulsion laser (3 à 15mJ/cm²) est nécessaire à une structuration sub-micronique. De plus, une dose totale d'énergie correspondant à un millier d'impulsions est suffisante pour structurer le matériau, ce qui correspond à des énergies de l'ordre de 10J/cm².

La période des franges observées dépend de la polarisation du faisceau laser, et est définie par la formule suivante pour une polarisation perpendiculaire au plan d'incidence (polarisation S):

$$\Lambda = \frac{\lambda}{n.(1 - \sin \theta)}$$

où λ représente la longueur d'onde d'irradiation et θ l'angle d'incidence du faisceau laser sur le matériau. n est l'indice du milieu dans lequel se propage l'onde de surface et est compris entre l'indice du polymère utilisé et l'indice de l'air. Dans le cas d'une polarisation parallèle au plan d'incidence (polarisation P), la période des franges suit une loi différente :

^[10] M. Birnbaum, Semiconductor surface damage produced by ruby laser, *J. Appl. Phys.*, **1965**, 36, 3688

^[11] J. F. Young, J. S. Preston, H. M. van Driel, J. E. Sipe, Laser induced periodic surface structure. II. Experiments on Ge, Si, Al, and brass, *Phys. Rev. B*, **1983**, 27, 1155

^[12] M. Bolle, S. Lazare, M. Le Blanc, A. Wilmes, Submicron periodic structures produced on polymer surfaces with polarized excimer laser ultraviolet radiation, *Appl. Phys. Lett.*, **1992**, 60, 6, 674

^[13] P. E. Dyer, R. J. Farley, Dynamics of laser-induced periodic surface structures in excimer laser ablation of polymers, *J. Appl. Phys.*, **1993**, 74, 2, 1442

^[14] M. Bolle, S. Lazare, Characterization of submicrometer periodic structures produced on polymer surfaces with low-fluence ultraviolet laser radiation, *J. Appl. Phys.*, **1993**, 73, 7, 3516

^[15] M. Bolle, S. Lazare, Submicron periodic structures produced on polymer surfaces with polarized excimer laser ultraviolet radiation, *Appl. Surf. Science*, **1993**, 65/66, 349

$$\Lambda = \frac{\lambda}{n \cos \theta}$$

Afin de voir si le phénomène physique responsable la structuration périodique de surface induite par laser ne pourrait pas aussi être à l'origine de nos observations, nous avons testé l'influence de l'angle d'incidence du faisceau laser dans notre cas de structuration hexagonale. Un schéma du montage utilisé est représenté sur la figure ci-dessous :

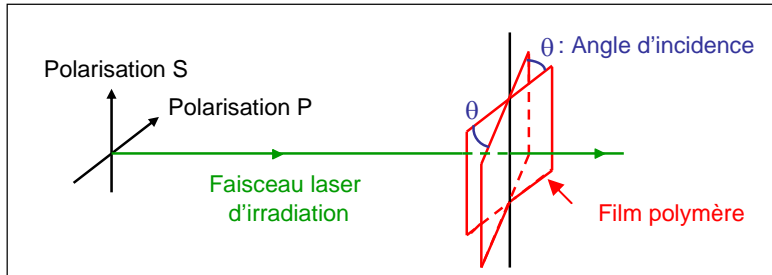


Figure III-20: Montage expérimental permettant de faire varier l'angle d'incidence du faisceau laser incident sur le film polymère.

Les résultats sont présentés sur la figure ci-dessous et indiquent la variation de la périodicité des structures obtenues en fonction de l'angle d'incidence du faisceau laser sur le film polymère.

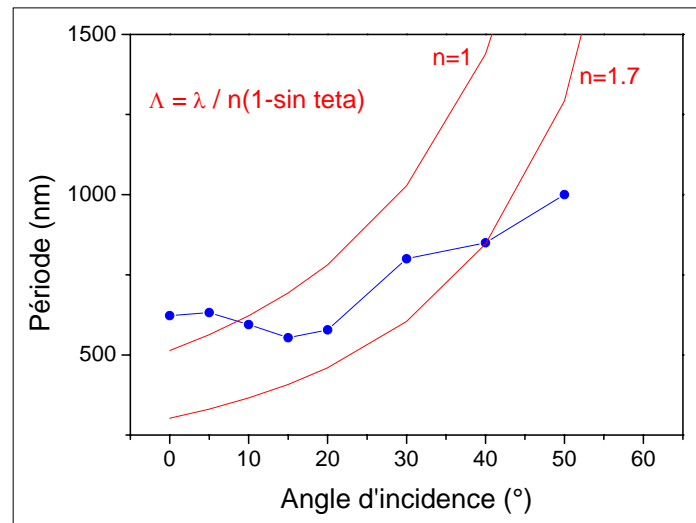


Figure III-21 : Période des structures photo-induites en fonction de l'angle d'incidence du faisceau laser sur le film polymère. Les résultats expérimentaux sont représentés par des cercles. Les courbes théoriques obtenues à partir du modèle LIPSS (formule indiquée sur la figure) pour des valeurs d'indice égales à 1 (air) et 1.7 (DR1MA/MMA) sont représentées par des courbes en trait continu. Le film polymère a une épaisseur de 450nm, la longueur d'onde, l'intensité, ainsi que le temps d'irradiation sont respectivement de 514nm, 1W/cm² et quatre-vingt dix minutes, la polarisation du faisceau laser est perpendiculaire au plan d'incidence (polarisation S)

Les résultats expérimentaux sont représentés par des cercles sur la figure. Les courbes en trait continu représentent quant à elles la dépendance attendue d'après la formule théorique issue

du modèle LIPSS (indiquée sur la figure), pour deux valeurs limites de l'indice du milieu dans lequel se propage l'onde de surface : $n=1$ (air) et $n=1.7$ (DR1MA/MMA).

Au regard des résultats expérimentaux, deux phases peuvent être distinguées. Une première phase où les périodes des structures obtenues diminuent, ceci étant observé pour des angles d'incidence inférieurs à 15° , et une seconde phase où les périodes augmentent, pour des angles d'incidence supérieures à 15° .

D'autre part, il peut aussi être observé que la variation de l'angle d'incidence ne conduit pas à une modification de la périodicité des structures qui soit en accord avec la formule théorique issue du modèle LIPSS, quel que soit la valeur de l'indice considéré.

La détermination des périodes des structures induites étant obtenue après caractérisation par microscopie à force atomique, nous avons pu observer que le type de structure changeait en fonction de l'angle d'incidence. Ceci est illustré sur les deux images ci-dessous :

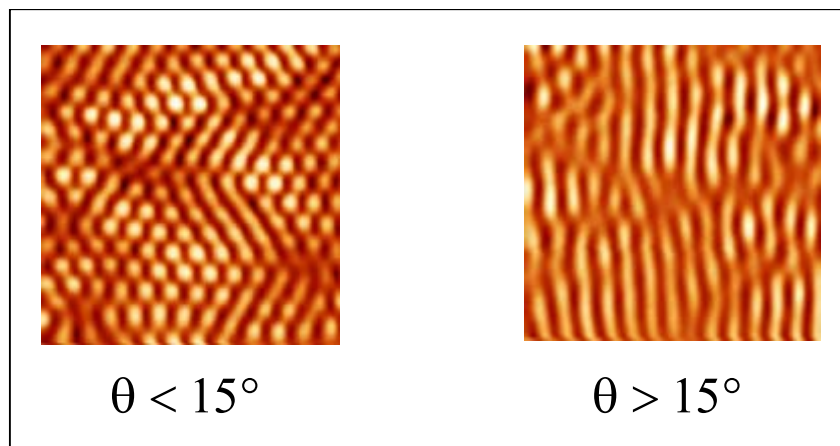


Figure III-22 : Structures obtenues, imagées par microscopie à force atomique, en faisant varier l'angle d'incidence du faisceau laser sur le film polymère. L'image de gauche correspond à des angles d'incidence inférieurs à 15° et l'image de droite est typique d'angles d'incidence supérieurs à 15° . Le film polymère a une épaisseur de 450nm, la longueur d'onde, l'intensité, ainsi que le temps d'irradiation sont respectivement de 514nm, $1W/cm^2$ et quatre-vingt dix minutes, la polarisation du faisceau laser est perpendiculaire au plan d'incidence (polarisation S)

Sur toutes les images AFM réalisées, il a pu être observé que lorsque l'angle d'incidence est inférieur à 15° , la surface du film polymère se structure sous forme d'hexagones, tandis que lorsque l'angle d'incidence est supérieur à 15° , seules des structures en forme de « rouleaux » sont présentes, ces derniers étant néanmoins largement moins bien « définis » que les franges pouvant être observées lors de la formation de réseaux de surface obtenus classiquement par interférences à deux faisceaux.

Finalement, les différents désaccords observés entre les résultats obtenus expérimentalement dans le cas du processus de structuration hexagonal photo-induit et la théorie issue du modèle LIPSS, et plus particulièrement le fait que le type de structures dépende de l'angle d'incidence entre le faisceau et l'échantillon (dans le cas du modèle LIPSS, aucune structure de forme hexagonale ne peut être observée et seules des franges apparaissent), tendent à prouver que ce modèle ne permet pas d'expliquer la formation des structures hexagonales observées dans notre cas.

Parallèlement à l'étude de la période des structures en fonction de l'angle d'incidence, l'influence de ce dernier sur les amplitudes de modulation des structures hexagonales a aussi été étudié. Ces expériences ont été réalisées en utilisant deux directions de polarisation de la lumière : une polarisation parallèle au plan d'incidence (P) et une direction perpendiculaire au plan d'incidence (S).

Les résultats sont présentés sur la figure suivante :

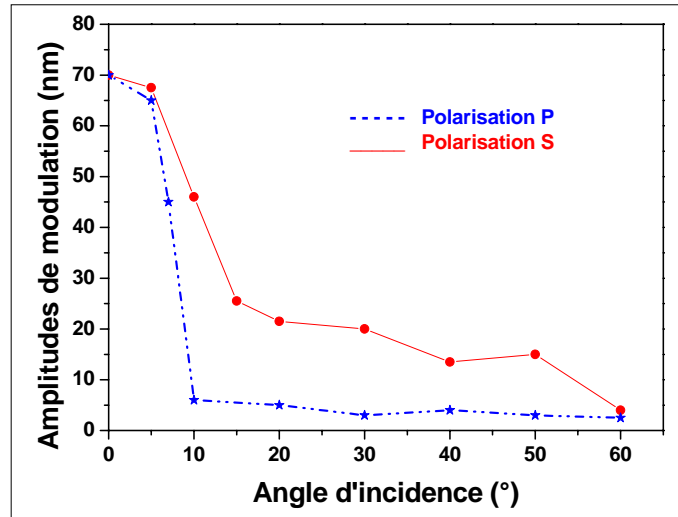


Figure III-23 : Amplitudes de modulation des structures en fonction de l'angle d'incidence du faisceau laser, et pour deux polarisations différentes (cercles : polarisation S ; étoiles : polarisation P). Le temps et la longueur d'onde d'irradiation, l'intensité laser ainsi que l'épaisseur de film polymère sont respectivement de 90 minutes, 514nm, 450mW/cm² et 445nm.

Quelle que soit la direction de polarisation de la lumière, perpendiculaire ou parallèle au plan d'incidence, les amplitudes de modulation diminuent fortement dès que l'angle d'incidence devient supérieur à cinq degrés. De plus, dans le cas d'une polarisation parallèle au plan d'incidence (P), il existe un angle d'incidence maximal égal à dix degrés au-dessus duquel pratiquement aucune structure ne peut être observée.

Une possible explication à l'observation de la diminution des amplitudes de modulation dans le cas d'une polarisation parallèle au plan d'incidence (P) est de prendre en compte la projection de la polarisation du faisceau incident, comme indiqué sur la figure ci-dessous :

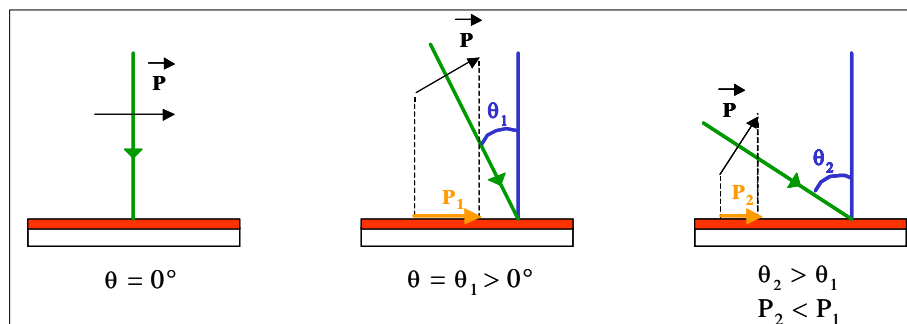


Figure III-22 : Projection de la polarisation du faisceau d'écriture sur le plan du film en fonction de l'angle d'incidence θ . Cas d'une polarisation parallèle au plan d'incidence.

Lorsque l'angle d'incidence θ est nul, la projection de la polarisation \vec{P} sur le film est maximale, ce qui correspond aux amplitudes de modulation maximales des structures. En revanche, lorsque l'on augmente l'angle d'incidence, il y a une diminution de la projection de la polarisation (P_1 et P_2) sur le plan du film, ce qui coïncide avec une forte baisse des amplitudes de modulation. Cependant, cette réduction est de l'ordre de $\cos^2\theta$. Elle est donc non significative pour des angles d'incidence $\theta \approx 5^\circ$ - 10° à partir desquels se produit une forte baisse des amplitudes de modulation, et ne peut donc expliquer les variations observées sur la figure III-21.

De plus, dans le cas d'une polarisation S, la projection de la polarisation sur le plan du film est toujours maximale, quelle que soit la valeur de θ , ce qui devrait conduire à des amplitudes de modulation indépendantes de θ . Or, dans ce cas aussi, une baisse des amplitudes de modulation est observée en fonction de l'angle d'incidence.

Une possible explication de cette dernière observation est de considérer l'augmentation de la surface de contact entre le film polymère et le faisceau laser lorsque l'incidence de ce dernier est augmentée. En effet, cela revient à avoir un diamètre de faisceau plus grand sur le film polymère et donc une énergie absorbée par ce dernier moins importante que dans le cas d'une irradiation en incidence normale. Par exemple, le film polymère irradié avec un angle de vingt degrés absorbera durant le temps d'irradiation moins d'énergie que si il était irradié en incidence normale. Cependant, dans ce cas aussi, la variation du diamètre du faisceau est de l'ordre de $\cos^2\theta$ et est donc non significative pour les faibles valeurs des angles d'incidence utilisés.

La baisse des amplitudes de modulation observée en fonction de l'angle d'incidence du faisceau, quelle que soit la polarisation utilisée, ne peut donc être expliquée par l'influence de la projection de la polarisation ou bien encore par la variation d'énergie totale absorbée suite à la variation de l'angle d'incidence. Ceci indique donc qu'un autre phénomène physique est à prendre en compte afin d'expliquer la baisse des amplitudes de modulation lorsque l'angle d'incidence augmente.

2. Conclusion

L'irradiation laser polarisée en incidence normale d'un film polymère contenant des chromophores azoïques conduit donc, de façon reproductible, à la formation de plots de matière à la surface de ce dernier, ceux-ci s'organisant sous la forme d'hexagones allongés dont l'axe principal est orienté selon la direction de polarisation de la lumière. L'orientation de ces derniers dépend de la direction de la polarisation linéaire du faisceau, aucune orientation privilégiée ne pouvant être définie lorsqu'une polarisation circulaire est utilisée.

La dynamique de croissance de ces structures comprend une première phase de croissance rapide suivie d'une seconde phase de saturation où les amplitudes de modulation atteignent la même valeur, cette saturation étant atteinte d'autant plus rapidement que l'intensité utilisée est élevée. Pour des intensités d'irradiation supérieures à 300mW/cm^2 , la valeur des amplitudes de modulation des structures hexagonales atteinte à saturation est uniquement dépendante de l'énergie absorbée par le film polymère, ce qui n'est plus le cas lorsque l'intensité est inférieure à 300mW/cm^2 , la valeur atteinte à saturation devenant alors fonction de l'intensité d'irradiation.

Ce phénomène de structuration n'est pas à cent pour cent irréversible optiquement ou thermiquement et un blanchiment peut être observé à la surface des échantillons suite à leur irradiation.

L'influence de la nature de la molécule azoïque sur le type de structures obtenues a aussi été mise en évidence : il est possible d'observer des hexagones d'autant mieux définis que la molécule est plus conjuguée, une influence du temps d'isomérisation Trans-Cis-Trans semblant devoir être prise en compte afin d'expliquer ce processus de structuration.

Afin de déterminer l'origine de ce processus de structuration, nous avons comparé les résultats expérimentaux obtenus à deux modèles décrivant la formation de structures périodiques. Le premier modèle considéré découle de l'observation de rouleaux ou d'hexagones à la surface de fluides et implique la présence d'instabilités thermiques liées à l'apparition d'un gradient de température au sein du matériau, mais n'apparaît pas à la vue des différents résultats obtenus, comme pouvant expliquer la formation des structures hexagonales.

Un second modèle, nommé LIPSS, et basé sur l'interaction entre l'onde incidente et une onde de surface, conduit lui aussi à la génération de structures à la surface du matériau illuminé. Dans le but de comparer ce modèle au phénomène de structuration hexagonale, l'étude de la variation des périodes des structures en fonction de l'angle d'incidence du faisceau a été étudiée, et les désaccords observés entre les résultats obtenus et ceux attendus d'après le modèle LIPSS nous ont aussi conduits à rejeter ce modèle comme origine potentielle au processus de structuration hexagonal photo-induit.

Suite à ces expériences, il apparaît que les structures hexagonales se développent principalement lorsque le faisceau laser est en incidence normale sur le film polymère. A partir de cette observation, nous avons essayé d'étudier l'influence d'interférences provenant de la face arrière de l'échantillon.

D'ailleurs, la formation d'hexagones ne se limite pas aux deux types de phénomènes présentés dans ce chapitre : les instabilités hydrodynamiques dans les fluides et la structuration périodique de surface induite par laser, et peut aussi être observée dans des systèmes optiques non-linéaires dits à effet feedback.

Dû à ces premières observations, l'étude de la validité d'un phénomène de feedback optique dans le processus de structuration photoinduit a été étudié et est traité à part dans le chapitre suivant.

Bibliographie du chapitre III

- [¹] C. Bowman, A. C. Newell, Natural patterns and wavelets, *Rev. Mod. Phys.*, **1998**, 70, 1, 289
- [²] M. C. Cross, D. Hohenberg, Pattern formation outside equilibrium, *Rev. Mod. Phys.*, **1993**, 65, 3, 851
- [³] C. Hubert, C. Fiorini-Debuisschert, I. Maurin, J. M. Nunzi, P. Raimond, Spontaneous patterning of hexagonal structures in an azo-polymer using light-controlled mass transport, *Adv. Mat.*, **2002**, 14, 10, 729
- [⁴] C. Jones, S. Day, Shedding light on alignment, *Nature*, **1991**, 15, 351
- [⁵] H. Rau, Photoisomerization and photo-orientation of azobenzenes, *Photoreactive organic thin films*, **2002**, edited by Z. Sekkat and W. Knoll, Academic Press
- [⁶] M. S. Ho, A. Natansohn, C. Barrett, P. Rochon, Azo polymers for reversible optical storage. 8. The effect of polarity of the azobenzene groups, *Can. J. Chem.*, **1995**, 73, 1773
- [⁷] E. Guyon, J. P. Hulin, L. Petit, *Hydrodynamique physique*, Savoirs Actuels, Editions du CNRS, **2001**
- [⁸] A. E. Siegman, P. M. Fauchet, Stimulated Wood's anomalies on laser-illuminated surfaces, *IEEE J. Quantum Elec.*, **1986**, 22, 1384
- [⁹] D. Bäuerle, Instabilities and structure formation, *Laser processing and chemistry*, Springer, **2000**, 571
- [¹⁰] M. Birnbaum, Semiconductor surface damage produced by ruby laser, *J. Appl. Phys.*, **1965**, 36, 3688
- [¹¹] J. F. Young, J. S. Preston, H. M. van Driel, J. E. Sipe, Laser induced periodic surface structure. II. Experiments on Ge, Si, Al, and brass, *Phys. Rev. B*, **1983**, 27, 1155
- [¹²] M. Bolle, S. Lazare, M. Le Blanc, A. Wilmes, Submicron periodic structures produced on polymer surfaces with polarized excimer laser ultraviolet radiation, *Appl. Phys. Lett.*, **1992**, 60, 6, 674
- [¹³] P. E. Dyer, R. J. Farley, Dynamics of laser-induced periodic surface structures in excimer laser ablation of polymers, *J. Appl. Phys.*, **1993**, 74, 2, 1442
- [¹⁴] M. Bolle, S. Lazare, Characterization of submicrometer periodic structures produced on polymer surfaces with low-fluence ultraviolet laser radiation, *J. Appl. Phys.*, **1993**, 73, 7, 3516
- [¹⁵] M. Bolle, S. Lazare, Submicron periodic structures produced on polymer surfaces with polarized excimer laser ultraviolet radiation, *Appl. Surf. Science*, **1993**, 65/66, 349

Chapitre IV

Possibilité d'un effet de feedback optique

Chapitre IV : Possibilité d'un effet de feedback optique

1. Systèmes optiques non-linéaires à effet feedback	129
1.1. Système de feedback à miroir unique	129
1.2. Exemple de réalisation de système de feedback : la valve de cristaux liquides (LCLV).....	131
1.3. Similitude avec les effets observés dans le cas de polymères azoïques.....	133
2. Etude de l'influence du faisceau réfléchi sur la face arrière de l'échantillon	134
2.1. Idée de transparence photo-induite	135
2.2. Influence de la longueur d'onde d'irradiation.....	136
2.3. Influence de l'épaisseur du film polymère	139
2.4. Origine et influence du blanchiment dans le processus de structuration hexagonal	141
2.5. Apparitions de satellites	144
2.6. Influence de la nature de la face arrière de l'échantillon	148
2.7. Expériences complémentaires	151
2.7.1. Suppression de la réflexion de la face arrière du substrat	151
2.7.2. Influence de la cohérence de la lumière excitatrice	153
3. Synthèse des différentes expériences	156
4. Vers un phénomène nouveau ?	157
4.1. Les molécules fuient la lumière	157
Bibliographie	159

1. Systèmes optiques non-linéaires à effet feedback^[1]

Durant les dix dernières années, un grand intérêt a été porté à la formation de structures spontanées dans des systèmes optiques, ces dernières provenant de modifications de la distribution d'intensité et de phase d'ondes lumineuses dans un plan transverse à la direction de propagation. Un point commun à tous les systèmes optiques capables de donner naissance à la formation de structures spontanées est la présence d'une non-linéarité optique de troisième ordre, d'un mécanisme de feedback optique permettant le retour de la lumière sur le milieu non linéaire, et l'existence de phénomènes de diffraction ou d'interférences. Différents systèmes à effet feedback ayant été développés au cours de ces dernières années, on en décrira le principe dans le cas d'un système modèle dit de « feedback à miroir unique » et on donnera un exemple de réalisation pratique : les valves à cristaux liquides.

1.1. Système de feedback à miroir unique

Initialement proposé par Firth et al.^[2,3,4], ce type de système est à la base de tous les différents montages optiques ayant été développés dans le but d'étudier la formation de structures spontanées. Un schéma représentant le principe d'un système de feedback est illustré sur la figure ci-dessous :

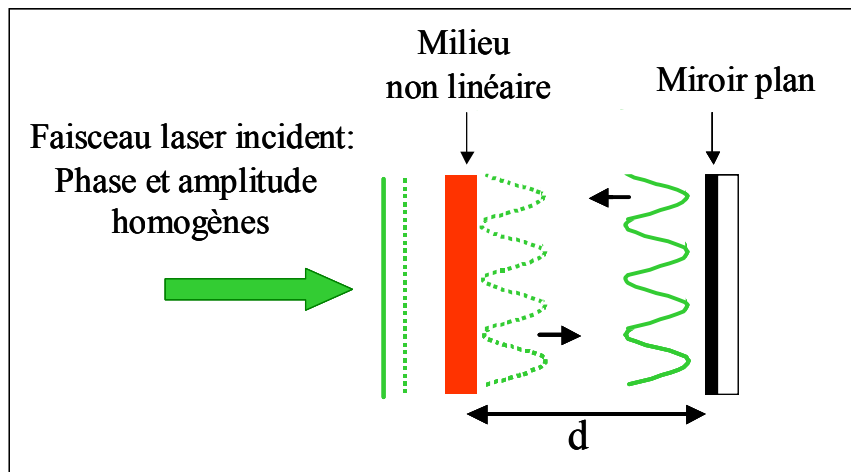


Figure IV-1 : Principe du système de feedback à miroir unique

Une fine lame constituée d'un matériau non linéaire présentant un effet Kerr optique, c'est à dire un milieu dont l'indice de réfraction varie en fonction de l'intensité lumineuse, est illuminée sur l'une de ses faces par un faisceau laser dont la distribution de phase et d'amplitude est homogène. Cette interaction lumière-matière et la présence d'inhomogénéités vont induire une modification inhomogène de l'indice de réfraction dans le milieu non

[1] Self-Organization in optical systems and applications to information technology, M. A. Vorontsov, W.B. Miller Eds, Springer Berlin, **1995**

[2] W. J. Firth, Spatial instabilities in a Kerr slice with a single feedback mirror, *J. Mod. Opt.*, **1990**, 37, 151

[3] G. D'Alessandro, W. J. Firth, Spontaneous hexagon formation in a nonlinear optical medium with feedback mirror, *Phys. Rev. Lett.*, **1991**, 66, 2597

[4] G. D'Alessandro, W. J. Firth, Hexagonal spatial patterns for a Kerr slice with a feedback mirror, *Phys. Rev. A.*, **1992**, 46, 537

linéaire. Simultanément, la phase de l'onde est changée selon le profil de l'indice de réfraction du milieu non linéaire. Ce processus de changement de phase sera appelé le processus de lecture du fait que le profil de l'indice de réfraction du milieu non linéaire est « lu » par l'onde pompe incidente. Puis, l'onde transmise se propage librement sur une distance $2d$ (aller retour entre le milieu non linéaire et le miroir), la diffraction (ou des phénomènes d'interférences) ayant pour effet de convertir cette modulation de phase en modulation d'amplitude : phénomène plus connu sous le nom d'effet Talbot^[5,6] (cet effet est développé plus précisément en annexe de ce manuscrit).

L'indice de réfraction du milieu non linéaire se trouve ensuite modulé selon la modulation d'intensité du faisceau s'étant réfléchi sur le miroir. Ce processus est appelé processus d'écriture. La lumière ne fait qu'un aller retour et ne résonne pas dans la boucle de feedback. Pour cette raison, de tels systèmes sont appelés systèmes à feedback simple.

Le processus de lecture dépend naturellement du processus d'écriture par le biais de l'indice de réfraction. D'un autre côté, le processus d'écriture est couplé au processus de lecture via la propagation et le feedback.

Selon ce modèle et dans le cas d'un feedback diffractif, la longueur caractéristique Λ des structures obtenues est donnée par la formule suivante :

$$\Lambda = 2\sqrt{\lambda \cdot d}$$

où λ est la longueur d'onde d'irradiation, et d la distance entre le miroir et le milieu Kerr. Ainsi, la taille des structures deviendra d'autant plus petite que le miroir est proche du milieu non linéaire. Ce type de systèmes a tout d'abord été étudié analytiquement et théoriquement et ce n'est que récemment que des travaux expérimentaux ont été réalisés^[7,8,9] à l'aide de matériaux cristal liquides, des cristaux photoréfractifs^[10,11] ou bien encore de vapeur de sodium^[12,13], conduisant à l'observation de différents types de structures en fonction de l'intensité du faisceau pompe incident : des cercles concentriques sont tout d'abord observés, puis des spots apparaissent lorsque l'intensité est plus élevée. Pour des valeurs plus importantes de cette dernière, les spots s'organisent alors sous forme d'hexagones, stables sur une large gamme d'intensités. Une augmentation de l'intensité de l'onde pompe conduit ensuite au désordre, les hexagones deviennent instables et l'ordre hexagonal disparaît.

[5] B. Packross, R. Eschbach, O. Bryngdahl, Achromatization of the self-imaging (Talbot) effect, *Opt. Comm.*, **1984**, 50, 4, 205

[6] M. Mansuripur, The Talbot effect, *Opt. And Phot. News*, **1997**, 42, 1997

[7] R. Macdonald, H. J. Eichler, Spontaneous optical pattern formation in a nematic liquid crystal with feedback mirror, *Opt. Comm.*, **1992**, 89, 289

[8] M. Tamburrini, M. Bonavita, S. Wabnitz, E. Santamato, Hexagonally patterned beam filamentation in a thin liquid crystal film with a single feedback mirror, *Opt. Lett.*, **1993**, 18, 855

[9] E. Ciaramella, M. Tamburrini, E. Santamato, Talbot assisted hexagonal beam patterning in a thin liquid crystal film with a single feedback mirror at a negative distance, *Appl. Phys. Lett.*, **1993**, 63, 1604

[10] P. M. Lushnikov, A. V. Mamaev, Spontaneous hexagon formation in photorefractive crystal with a single pump wave, *Opt. Lett.*, **1999**, 24, 21, 1511

[11] T. Honda, Hexagonal pattern formation due to counterpropagation in KNbO₃, *Opt. Lett.*, **1993**, 18, 8, 598

[12] G. Giusfredi, J. F. Valley, R. Pon, G. Khitrova, H. M. Gibbs, Optical instabilities in sodium vapor, *J. Opt. Soc. Am. B*, **1998**, 5, 5, 1181

[13] G. Grynberg, E. Le Bihan, P. Verkerk, P. Simoneau, J. R. R. Leite, D. Bloch, S. Le Boiteux, M. Ducloy, Observation of instabilities due to mirrorless four-wave mixing oscillation in sodium, *Opt. Com.*, **1988**, 67, 5, 363

De nombreuses études ont été réalisées sur la formation de structures spontanées et ces dernières peuvent aussi être observées dans des systèmes de feedback à deux dimensions [14,15]. La formation de structures peut aussi s'observer dans des systèmes n'impliquant pas d'effets de diffraction, aussi appelés système à feedback interférentiel [16,17,18], en opposition aux systèmes précédemment présentés et dits à feedback diffractif. Dans ce cas, un déplacement du front d'onde d'une quantité Δx dans une direction transverse à la direction de propagation est réalisé à l'intérieur de la boucle de feedback, et la fréquence spatiale des structures observées est de l'ordre de $1/\Delta x$ pour une longueur d'onde incidente donnée.

Cependant, la réponse non linéaire du type Kerr de la plupart des matériaux non linéaires (il s'agit ici principalement de matériaux cristal liquide) utilisés dans ce type d'expériences étant faible, la puissance des lasers est souvent un facteur limitant lors de ce type d'investigations expérimentales.

1.2. Exemple de réalisation de système de feedback : la valve de cristaux liquides (LCLV)

Dans le but d'étudier la formation spontanée de structures et de résoudre ce problème de faibles non linéarité, beaucoup de systèmes utilisant des valves à cristaux liquides (LCLV pour Liquid Crystal Light valve) se sont développés [19,20,21].

Ces dernières sont communément utilisées dans des applications d'affichage en tant que modulateur spatial de lumière adressable optiquement, leur principale fonction étant de transformer la modulation d'intensité d'un faisceau d'écriture en une modulation de phase.

Ces dispositifs possèdent plusieurs avantages :

- Dues à la réorientation moléculaire des cristaux liquides sous l'effet d'un champ électrique, de fortes variations de l'indice de réfraction peuvent être induites dans le milieu cristal liquide. Ainsi, la sensibilité du milieu est très élevée et donc de fortes puissances laser ne sont pas nécessaires.
- Les temps de réponse d'une valve à cristaux liquides sont typiquement de l'ordre de 20ms à 100ms, ce qui rend la détection de la formation des structures possible en temps réel avec un équipement vidéo standard.

[14] M. A. Vorontsov, N. G. Iroshnikov, R. L. Abernathy, Diffractive patterns in a nonlinear optical two-dimensional feedback system with field rotation, *Chaos, Solitons and Fractals*, **1994**, 4, 8-9, 1701

[15] M. A. Vorontsov, A. Yu. Karpov, Kerr slice-based nonlinear interferometer with two-dimensional feedback: control of roll and hexagon formation, *Opt. Lett.*, **1995**, 20, 24, 2466

[16] P. L. Ramazza, S. Boccaletti, S. Ducci, F. T. Arecchi, Transport induced pattern selection in a nonlinear optical system, *J. Non. Opt. Phys. Mat.*, **1999**, 8, 2, 235

[17] P. L. Ramazza, S. Ducci, F. T. Arecchi, Optical diffraction-free patterns induced by a discrete translationnal transport, *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, 81, 19, 4128

[18] P. L. Ramazza, S. Boccaletti, A. Giaquinta, E. Pampaloni, S. Soria, F. T. Arecchi, Optical pattern selection by a lateral wave-front shift, *Phys. Rev. A*, **1996**, 54, 4, 3472

[19] B. Thüring, R. Neubecker, T. Tschudi, Transverse pattern formation in liquid crystal light valve feedback system, *Opt. Comm.*, **1993**, 102, 111

[20] R. Neubecker, G. L. Oppo, B. Thüring, T. Tschudi, Pattern formation in a liquid crystal light valve with feedback, including polarization, saturation, and internal threshold effects, *Phys. Rev. A*, **1995**, 52, 791

[21] Chaos, solitons and fractals, special issue on Nonlinear Optical Structures, patterns, chaos, L. A. Lugiato, M. S. El Naschie editors, **1994**, vol.4, n°8-9

- Les caractéristiques des non linéarités des cristaux liquides peuvent être aisément modifiées en changeant la tension appliquée à la valve. Combiné avec les autres caractéristiques du montage à simple feedback, cela permet de donner naissance à différents types de motifs stables.

Le principe d'une valve à cristaux liquide est schématisé ci-dessous :

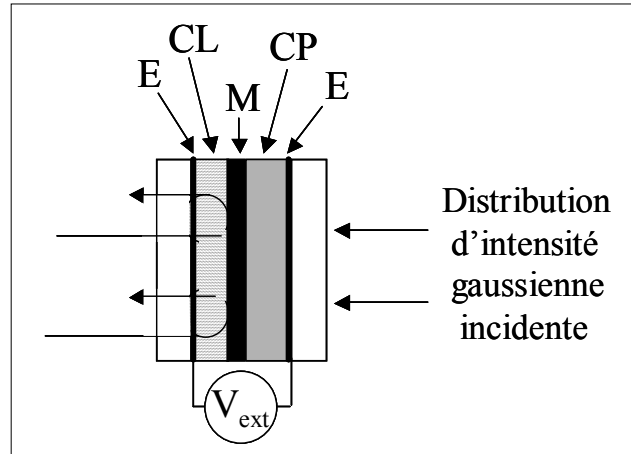


Figure IV-2 : Schéma d'une valve à cristaux liquides. E : électrode en ITO, M : miroir, CP : couche photoconductrice, CL : cristal liquide.

Une valve à cristaux liquide est constituée d'une superposition de plusieurs fines couches de matériaux différents: une couche de cristal liquide aussi appelée face de lecture et une couche d'un matériau photoconducteur constituant la face d'écriture photo-sensible, séparées optiquement et spatialement par un miroir diélectrique. Le changement d'indice de réfraction de la face de lecture est une fonction de l'intensité incidente sur la face d'écriture.

Cette valve à cristaux liquide est ensuite insérée dans une boucle de feedback.

La distribution d'intensité du faisceau laser directement incident sur la face d'écriture conduit à une génération de porteurs de charges dans la couche photo-conductrice et donc à une décroissance de son impédance. Ceci résulte en une augmentation du champ électrique à travers la couche de cristal liquide et donc à une réorientation des molécules. Due à cette biréfringence du cristal liquide, une modulation locale de l'indice de réfraction dans cette couche est induite. Ainsi, l'orientation des molécules est directement reliée à la distribution d'intensité sur la face d'écriture.

L'onde incidente sur la face de lecture subit donc, due à son aller-retour dans le cristal liquide, une modulation de phase et de polarisation dépendant de l'angle entre l'axe de polarisation du faisceau et l'axe optique des molécules. Ensuite, par propagation dans la boucle de feedback optique, la modulation de phase est convertie en modulation d'amplitude (la face d'écriture est seulement sensible aux intensités) qui est guidée à l'aide de miroirs jusqu'à la face d'écriture : le faisceau se module lui-même.

Le temps de propagation dans la boucle de feedback (temps d'un cycle de feedback) étant beaucoup plus rapide (1ns) que le temps de réponse de la valve de cristaux liquide (30-50ms), le feedback peut être considéré comme immédiat et le système agit comme si le faisceau laser était directement incident sur la face d'écriture.

Comme dans le cas précédent d'un système à simple feedback, le type de structures observables dépend de l'intensité du faisceau pompe, des structures hexagonales ne pouvant être obtenues que pour des valeurs élevées de l'intensité.

Une boucle de feedback dans laquelle est insérée une valve à cristaux liquide est représentée ci-dessous :

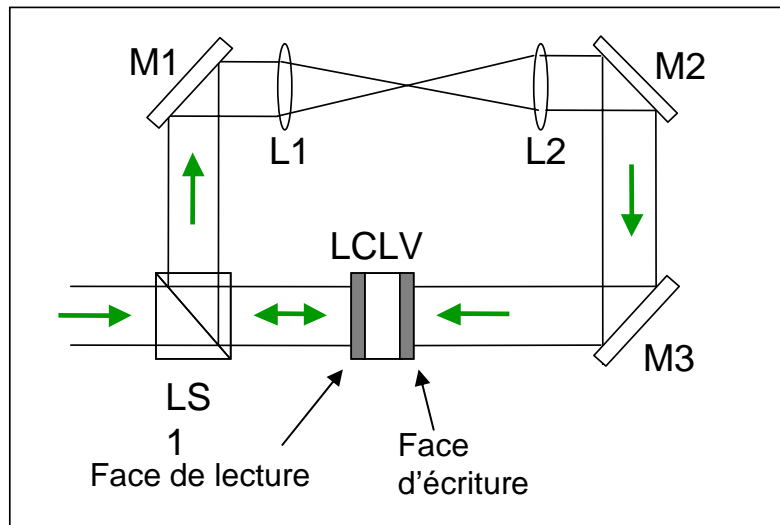


Figure IV-3 : Exemple de configuration expérimentale conduisant à l'observation de structures spontanées. M1-M2-M3 : miroirs, L1-L2 : lentilles, LS1 : lame séparatrice, LCLV : valve à cristaux liquide (telle que représentée en figure IV-2).

Un faisceau laser incident est séparé en deux parties à l'aide d'une lame séparatrice. La première partie est directement incidente sur la face de lecture de la valve, puis réfléchi par cette dernière après avoir effectué un aller retour dans la cellule de cristaux liquide. La lumière se propage ensuite librement dans la boucle de feedback et est imagée, grâce à un système de lentilles et de miroirs, sur la face d'écriture de la valve. Le système d'imagerie n'affecte pas les symétries ou l'échelle de la distribution d'intensité imagée : un point de coordonnée (x,y) sur la face de lecture est imagé avec les mêmes coordonnées (x,y) sur la face d'écriture.

1.3. Similitude avec les effets observés dans le cas de polymères azoïques

Le processus de formation spontanée de structures dans des systèmes optiques non linéaires avec effet feedback montre certaines caractéristiques communes avec les résultats observés dans notre cas :

- Les structures hexagonales photo-induites se développent principalement pour une incidence normale du faisceau laser sur le film polymère, condition nécessaire pour que le retour du faisceau laser après réflexion coïncide spatialement avec le faisceau laser incident.
- la taille des structures est indépendante de l'intensité utilisée.
- Il existe une intensité minimale en dessous de laquelle les structures ne se forment pas (dans le cas des structures que nous étudions, cette notion d'intensité minimale se traduit par une définition des structures plus ou moins bonne).

Les hexagones observés dans les systèmes à effet feedback « classique » (valves à cristaux liquides) possèdent des périodes largement supérieures (typiquement quelques centaines de microns) à celles des autostructurations, qui sont de l'ordre de la longueur d'onde d'irradiation (500nm-600nm). Ceci est une conséquence des grandes distances de propagation du faisceau dans la boucle de feedback : la période Λ des structures étant en effet définie comme $\Lambda = 2\sqrt{\lambda.d}$.

De par l'épaisseur des films polymères utilisés (quelques centaines de nanomètres à quelques microns), il n'est pas possible d'envisager l'existence d'un feedback diffractif. Un feedback interférentiel serait donc plutôt à prendre en compte afin d'expliquer nos observations, bien qu'il n'y ait pas dans notre cas de déplacement clairement identifié du front d'onde du faisceau durant la propagation.

Le DR1 est bien connu pour ses propriétés non linéaires d'ordre 2 et 3. Dans le but de mieux cerner l'origine du processus de structuration observé dans notre cas, la suite de ce chapitre va donc être consacrée à la description de diverses études expérimentales réalisées afin d'évaluer la potentialité d'un effet de feedback optique dans le processus d'autostructuration hexagonal observé dans des couches minces de polymère azoïque.

2. Etude de l'influence du faisceau réfléchi sur la face arrière de l'échantillon

Dans le cas de l'utilisation de polymères azoïques, une difficulté à se rapprocher des systèmes classiques de feedback vient du fait que le phénomène d'autostructuration observé à la surface de films polymères azoïque est permanent, contrairement à celui observé dans les cristaux liquides où les structures ne sont que temporaires, les molécules de cristal liquide ne gardant pas leur orientation lorsque le faisceau laser n'est plus présent. Il semblerait que génération et enregistrement des structures soient indissociables.

Une autre différence majeure provient du fait que le polymère utilisé est absorbant à la longueur d'irradiation tandis que le milieu à cristaux liquide est lui transparent.

Par définition, l'existence d'un possible effet feedback comme étant à l'origine du phénomène de structuration observé implique que l'intensité laser incidente soit suffisamment élevée pour pouvoir traverser deux fois l'épaisseur du film polymère. Or, dans nos expériences, les films polymères sont fortement absorbants à la longueur d'onde d'irradiation, de telle façon que l'énergie incidente est fortement atténuée après propagation à travers le film polymère : à la longueur d'onde de 514nm utilisée dans les expériences, la densité optique est typiquement de 1.5 pour un film de DR1MA/MMA d'épaisseur 350nm.

2.1. Idée de transparence photo-induite

Les processus de photo-isomérisation des molécules azoïques dont le DR1 fait partie ont depuis longtemps été étudiés^[22] et il est désormais bien connu qu'une modification du spectre d'absorption de la molécule se produit lorsqu'elle absorbe un photon et passe de son état fondamental Trans à son état excité Cis.

La figure ci-dessous représente les spectres d'absorption des formes Cis et Trans de la molécule de DR1^[23].

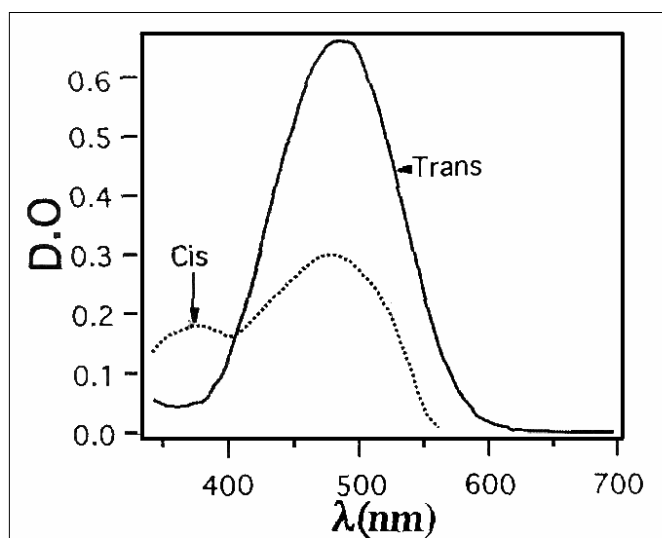


Figure IV-4 : Spectres d'absorptions des formes Trans et Cis de la molécule de DR1

Il peut être observé que pour des longueurs d'ondes comprises entre 400nm et 600nm, c'est à dire dans le domaine du visible, la forme Trans de la molécule de DR1 est beaucoup plus absorbante que la forme Cis, le coefficient d'extinction molaire de la forme Trans étant 2.3 fois plus élevé que celui de la forme Cis à la longueur d'onde de 514nm.

Ainsi, suite à son irradiation par une longueur d'onde comprise dans sa bande d'absorption, la molécule de DR1 va passer de sa forme Trans à sa forme Cis, moins absorbante à la longueur d'onde d'irradiation. Il en résulte une transparence photo-induite transitoire permettant d'aboutir à une plus grande quantité d'énergie réfléchie par la face arrière de l'échantillon, le faisceau réfléchi pouvant ensuite venir ré-interférer avec le faisceau laser incident à la surface du film polymère avec un contraste non-nul.

^[22] H. Rau, Photoisomerization of azobenzenes, in *Photochemistry and photophysics-Vol II*, **1990**, CRC press, J. F. Rabeck editor

^[23] R. Loucif-Saïbi, K. Nakatani, J. A. Delaire, M. Dumont, Z. Sekkat, Photoisomerization and second harmonic generation in disperse red one doped and functionalized poly(methyl methacrylate) films, *Chem. Mat.*, **1993**, 5, 229

2.2. Influence de la longueur d'onde d'irradiation

D'après la figure IV-4, le maximum d'absorption des formes Cis et Trans de la molécule de DR1 se situe aux alentours de 470nm. Ainsi, en tenant compte du phénomène de transparence photo-induite, l'énergie réfléchiée par la face arrière de l'échantillon est d'autant plus importante que la longueur d'onde d'excitation se situe en bas de bande d'absorption.

Afin de tester l'influence de l'absorption du polymère, nous avons réalisé une série d'expériences en variant la longueur d'onde d'excitation. Pour ce faire, hormis les différentes raies du laser Argon, nous avons utilisé différentes sources : un laser Argon-Krypton et une diode laser possédant respectivement des longueurs d'onde de 568nm et 532nm.

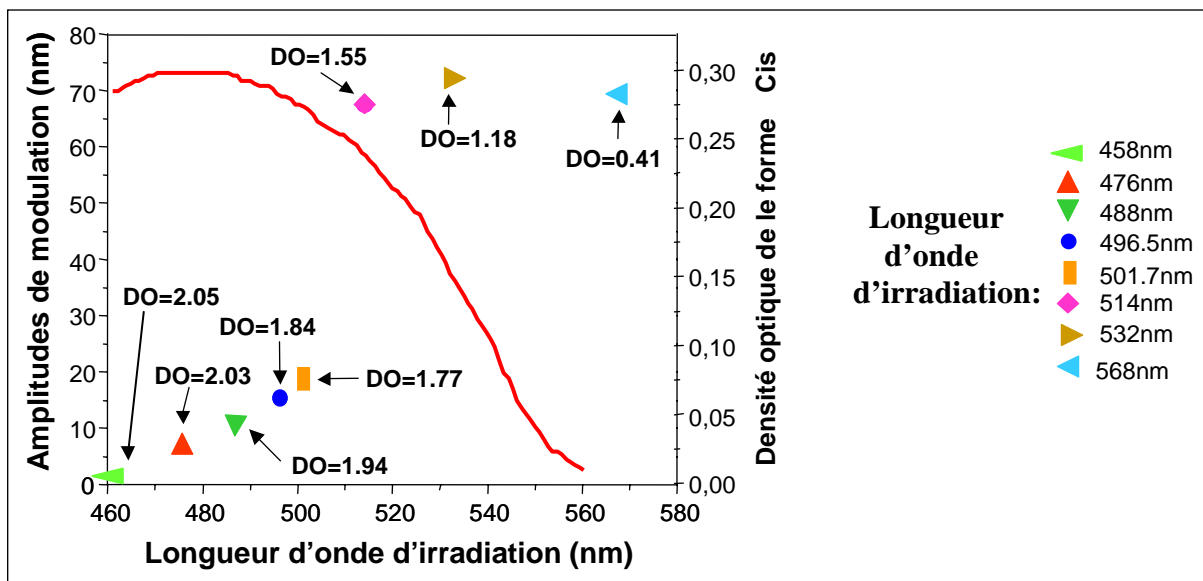


Figure IV-5 : Détail du spectre d'absorption de la forme Cis de la molécule de DR1^[23] (trait plein) et amplitudes de modulation des structures hexagonales en fonction de la longueur d'onde d'irradiation. Les densités optiques indiquées sont celles du film polymère avant irradiation. L'intensité et le temps d'irradiation sont respectivement de 300mW/cm² et 120 minutes, la polarisation du faisceau est linéaire et l'épaisseur de film polymère de 350nm.

Les densités optiques indiquées pour chaque longueur d'onde d'irradiation correspondent aux densités optiques du film polymère de DR1MA/MMA avant irradiation.

Des irradiations ont aussi été réalisées à l'aide d'un laser Hélium-Néon délivrant une longueur d'onde de 633nm. La puissance de ce laser étant très inférieure à celle des autres sources utilisées, nous nous sommes placés dans des conditions telles que la quantité d'énergie absorbée par le film polymère soit la même que dans le cas des irradiations aux autres longueurs d'onde. Aucune modulation de surface n'a cependant pu être observée suite à cette irradiation.

Après irradiation durant 120 minutes à 300mW/cm², c'est-à-dire dans des conditions expérimentales telles que la phase de saturation est atteinte, deux observations peuvent être faites :

- L'efficacité maximale du processus de structuration n'est pas obtenue pour une irradiation du film polymère par d'une longueur d'onde correspondant à son maximum d'absorption.

- les amplitudes de modulation mesurées sont d'autant plus importantes que la longueur d'onde d'irradiation est élevée et donc que la valeur de la densité optique de la forme Cis de la molécule de DR1 est faible.

Des expériences similaires ont été réalisées sur les deux autres copolymères présentés dans le chapitre précédent, le DOPR/MMA et le DYPR/MMA, dont les spectres d'absorption, ainsi que celui du DR1MA/MMA, sont rappelés sur la figure suivante (le PMMA étant transparent dans le domaine du visible, les bandes d'absorption proviennent de la molécule azoïque) :

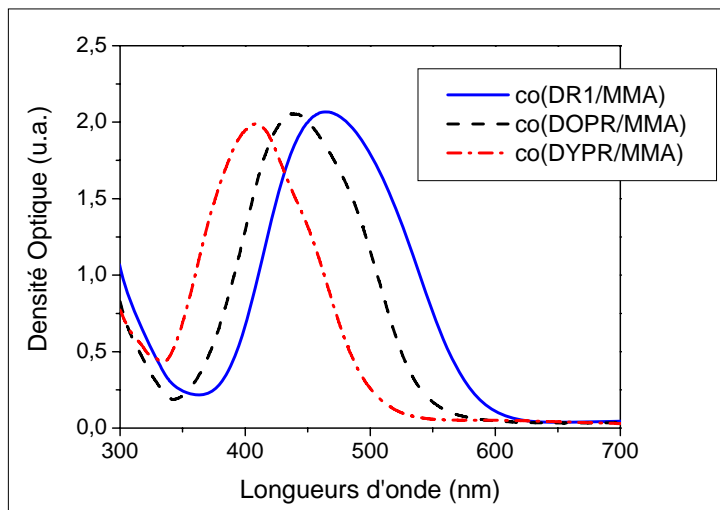


Figure IV-6 : Spectres d'absorption des copolymères DR1MA /MMA (ligne), DOPR/MMA (pointillés), et DYPR/MMA (points+pointillés). L'épaisseur des films est respectivement de 350nm, 360nm, et 490nm.

Comme précédemment décrit, ces deux autres copolymères conduisent aussi à la formation spontanée de structures sous irradiation lumineuse en incidence normale. Les images ci-dessous représentent les structures observées à la surface de films polymère de DOPR/MMA et DYPR/MMA d'épaisseur respective 360nm, et 490nm, suite à une irradiation d'une heure à une puissance de $1\text{W}/\text{cm}^2$, à différentes longueurs d'onde d'irradiation :

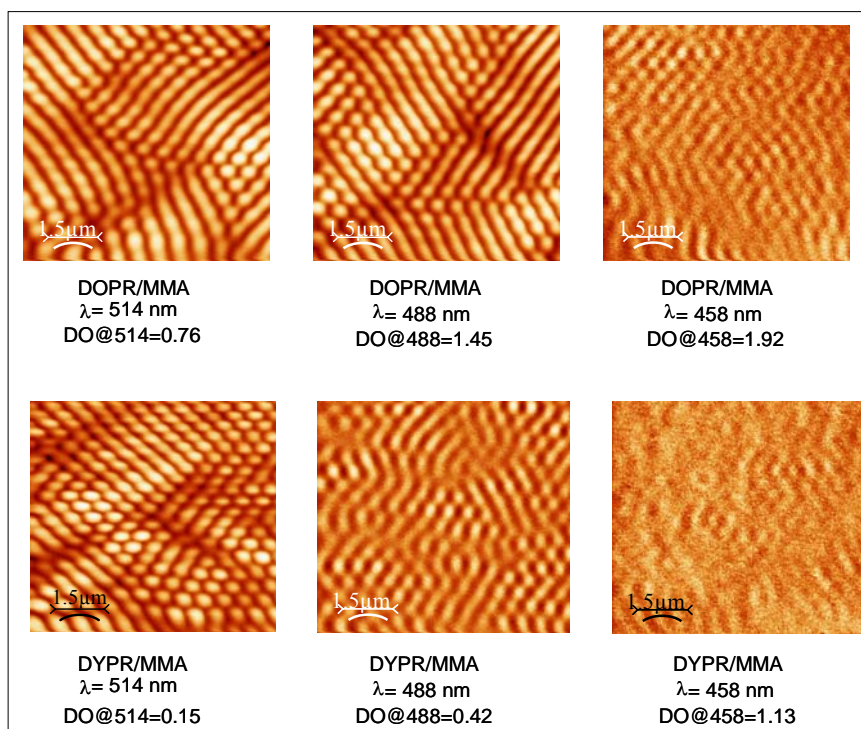


Figure IV-7 : Structures observées à la surface de films polymères de DOPR/MMA (images du haut) et DYPR/MMA (images du bas) d'épaisseur respective 360nm et 490nm. Le temps et la puissance d'irradiation sont de une heure et $1W/cm^2$. Les longueurs d'onde d'irradiation utilisées sont de 514nm, 488nm et 458nm. La polarisation du faisceau d'écriture est linéaire.

Le tableau ci-dessous indique pour chaque polymère et pour les différentes longueurs d'onde d'irradiation utilisées, la densité optique du film ainsi que les amplitudes de modulation des structures obtenues suite à l'irradiation et imagées sur la figure précédente :

Polymère \ $\lambda_{\text{irradiation}}$	458nm		488nm		514nm	
	DO	Δh	DO	Δh	DO	Δh
DR1MA/MMA	2.05	2	1.94	46	1.55	72
DOPRMA/MMA	1.92	8	1.45	40	0.76	70
DYPRMA/MMA	1.13	5	0.42	21	0.15	50

Figure IV-8 : tableau regroupant les densités optiques des films de DOPRMA/MMA, DYPRMA/MMA, et DR1MA/MMA, aux trois longueurs d'onde d'irradiation utilisées ainsi que les amplitudes de modulation des structures hexagonales obtenues après irradiation aux longueurs d'ondes de 458nm, 488nm et 514nm. Les épaisseurs des films polymères de DR1MA/MMA, DOPRMA/MMA et DYPRMA/MMA sont respectivement de 350nm, 360nm et 490nm.

A la vue des résultats présentés ci-dessus, il apparaît que les amplitudes de modulation maximales ne sont pas obtenues pour des longueurs d'onde d'irradiation correspondant au maximum d'absorption des molécules azoïque utilisées.

Le processus de structuration, comme dans le cas du DR1MA/MMA, est d'autant plus efficace que l'insolation est réalisée avec une longueur d'onde élevée, c'est-à-dire tombant dans la « queue » de la bande d'absorption du chromophore, bien que l'absorption soit moindre et donc que la quantité d'énergie absorbée par le film polymère soit donc également moins importante.

Il peut aussi être remarqué que les amplitudes de modulation mesurées suite à une irradiation à la longueur d'onde de 514nm sont plus importantes dans le cas du DR1MA/MMA que dans le cas du DYPRMA/MMA, ce qui pourrait être dû à la plus forte non linéarité de la molécule de DR1.

L'absorption des films polymères utilisés aux longueurs d'onde d'irradiation ne remet donc pas en cause un effet de feedback optique. Au contraire, le fait que les amplitudes de modulation augmentent lorsque la densité optique diminue tend plutôt à indiquer qu'un tel effet pourrait exister dans le processus de structuration hexagonal.

2.3. Influence de l'épaisseur du film polymère

Afin de compléter les expériences précédentes et notamment afin de mieux évaluer l'importance de l'absorption du film sur le phénomène d'autostructuration, nous avons réalisé une série d'expériences avec des épaisseurs de films variables, de 100nm à 32µm.

La figure ci-dessous montre la dynamique de croissance des structures photoinduites obtenues dans les différents cas :

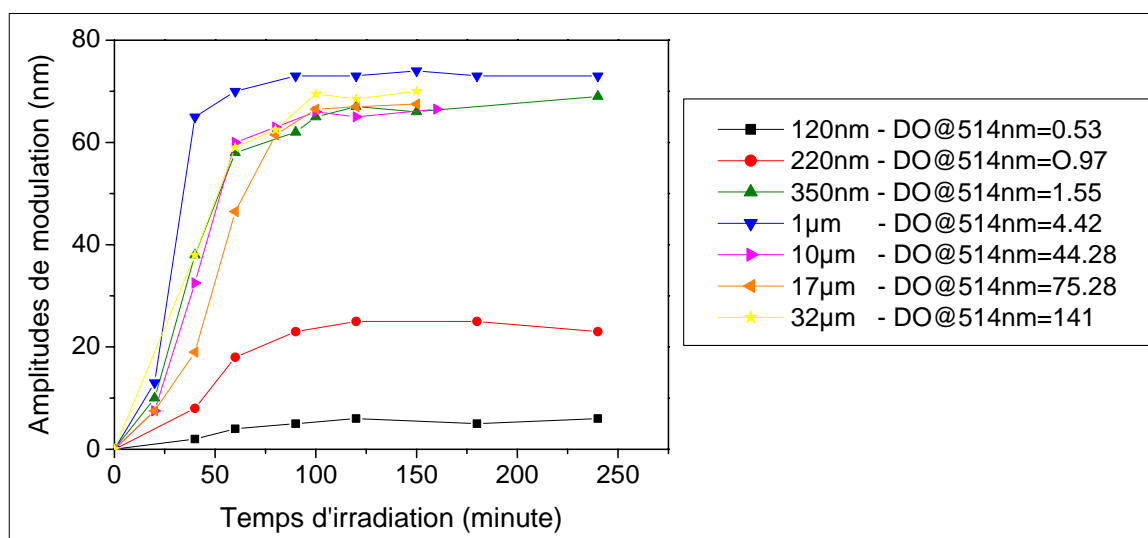


Figure IV-9 : Amplitudes de modulation obtenues en fonction du temps d'irradiation, pour différentes épaisseurs de DR1MA/MMA et pour des conditions d'excitation identiques. L'intensité ainsi que la longueur d'onde d'irradiation sont respectivement de 300mW/cm² et 514nm. Les densités optiques des couches utilisées sont indiquées à la longueur d'onde d'irradiation (dans le cas de couches épaisses, c'est-à-dire des DO supérieures à 4, il s'agit d'extrapolation effectuées à partir de l'épaisseur des films). La polarisation du faisceau d'écriture est linéaire.

D'après les résultats présentés, une épaisseur minimale de film polymère apparaît nécessaire afin d'obtenir de fortes amplitudes de modulation. Plus précisément, lorsque l'épaisseur est inférieure ou égale à une valeur de l'ordre de 220nm, les amplitudes de modulation ne sont pas supérieures à une vingtaine de nanomètres. De plus, il existe une couche limite d'épaisseur 100nm en dessous de laquelle aucune modulation ne peut être observée. Cette observation tend à indiquer l'existence d'effets de tension de surface à l'interface verre-polymère, le mouvement des chaînes polymères étant alors contraint sur une certaine épaisseur ce qui empêche tout déplacement de matière. Ceci est à rapprocher des expériences menées par Tripathy et al.^[24] dans le cadre d'études sur la formation de réseaux de surface obtenus classiquement par interférences à deux faisceaux. Les auteurs mettent en évidence la nécessité d'une surface libre et non contrainte du film polymère afin de former des réseaux d'amplitudes les plus élevées possibles. Ceci est réalisé en déposant des couches successives de 0.125nm à la surface du film polymère et en mesurant l'efficacité de diffraction du réseau ensuite formé. Une diminution de l'efficacité de diffraction d'un facteur 4.5 est observée lorsque vingt couches sont déposées.

De façon assez surprenante, il peut être remarqué que pour des épaisseurs de films polymère supérieures ou égales à 350nm, les amplitudes de modulation atteintes à saturation ont même valeur, ceci même pour des épaisseur de 32µm pour lesquelles il semble difficile de concevoir que le phénomène de transparence photo-induite puisse permettre un feedback optique !!! En effet, les films polymères utilisés possèdent des densités optiques très élevées à la longueur d'onde de 514nm et la majeure partie de la puissance incidente sur le film polymère est absorbée par ce dernier, de telle sorte que l'on aurait pu s'attendre à une décroissance des amplitudes de modulation avec l'augmentation de l'épaisseur du film.

Considérons un film de 10µm d'épaisseur, une puissance incidente de 21mW (correspondant à une intensité d'irradiation de 300mW/cm²), et calculons la puissance retournant à la surface de l'échantillon après que le faisceau ait effectué un aller-retour dans le système film polymère-substrat de verre.

La densité optique d'un tel film à la longueur d'onde de 514nm est égale à 50. Soit P_i la puissance incidente et $R_{\text{verre-air}} = 4\%$ le coefficient de réflexion à l'interface verre-air (le coefficient de réflexion à l'interface polymère-verre, égal à $4 \cdot 10^{-3}$, est négligé dans les calculs). La transmission du film polymère est de $T = 10^{-DO} = 5,24 \cdot 10^{-45}$.

Le faisceau, après avoir traversé deux fois le film polymère et été réfléchi par l'interface verre-air, a une puissance de : $P = P_i \cdot T^2 \cdot R_{\text{verre-air}} = 4,83 \cdot 10^{-98}$ mW.

En comparaison, dans le cas d'une épaisseur de film polymère de 350nm ($DO = 1.55$), la puissance du faisceau de retour est certes faible mais atteint la valeur de $6,67 \cdot 10^{-4}$ mW.

Etant donné ces très faibles valeurs, et plus particulièrement celle obtenue dans le cas d'un film d'épaisseur 10µm, il apparaît peu probable qu'un effet de feedback optique dû à une réflexion du faisceau sur la face arrière de l'échantillon puisse être à l'origine de processus de structuration hexagonale.

Cependant, un blanchiment assez important peut être observé sur tous les échantillons après irradiation, ce dernier étant d'autant plus prononcé que le temps et l'intensité d'irradiation sont élevés. Ce blanchiment contribue à une augmentation de la transmission du film polymère au cours de l'irradiation qui n'a pas été prise en compte lors des calculs précédents.

^[24] N. K. Viswanathan, S. Balasubramnian, L. Li, J. Kumar, S. K. Tripathy, Surface initiated mechanism for the formation of relief gratings on azo polymer films, *J. Phys. Chem.*, **1998**, 102, 6064

Une étude plus précise de l'influence du blanchiment observé doit donc être effectuée afin de déterminer l'influence de ce dernier sur un possible effet feedback ainsi que sur le processus de structuration hexagonale dans son ensemble.

2.4. Origine et influence du blanchiment dans le processus de structuration hexagonal

Etude de la variation de densité optique

Le blanchiment observé conduit à une diminution quasi-permanente de la densité optique du film polymère au cours de l'irradiation et donc à une plus grande quantité d'énergie pouvant être réfléchi par la face arrière de l'échantillon. La variation de densité optique (différence entre la densité optique de l'échantillon au début de l'irradiation et la densité optique à la fin de l'irradiation) traduit l'évolution du blanchiment du film polymère au cours du temps.

Afin d'étudier l'influence de la variation de densité optique sur le processus de structuration hexagonale, nous avons comparé cette dernière à la dynamique de croissance des structures.

Les résultats sont présentés sur la figure ci-dessous :

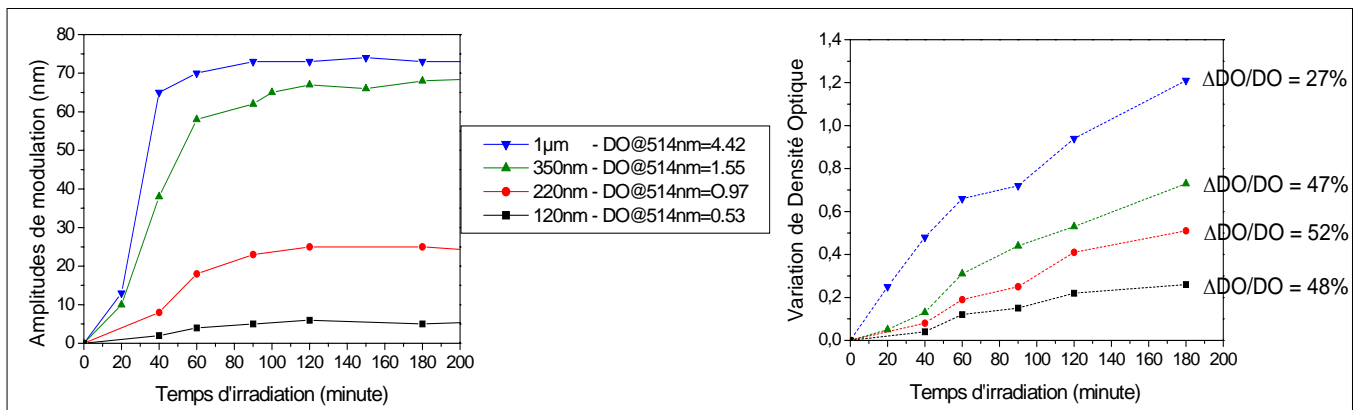


Figure IV-10 : Comparaison de la dynamique de croissance des structures hexagonales (figure de gauche) à la variation de densité optique du film polymère durant l'irradiation (figure de droite). Les épaisseurs des films polymère de DR1MA/MMA sont de 1μm, 350nm, 220 et 120nm. La longueur d'onde ainsi que l'intensité d'irradiation sont respectivement de 514nm et 300mW/cm².

Quelle que soit l'épaisseur du film polymère, la variation de densité optique est une fonction croissante du temps d'irradiation (ceci est révélateur d'une dégradation chimique du polymère qui est proportionnelle à la dose d'énergie reçue par l'échantillon), contrairement aux amplitudes de modulation qui après une première heure d'insolation correspondant à une phase de croissance, entrent dans une seconde phase de saturation. Les amplitudes de modulation ont alors atteint un plateau et gardent une valeur constante alors que la variation de densité optique continue d'augmenter (augmentation d'un facteur deux de la variation de densité optique entre la première et la troisième heure d'insolation).

De plus, les valeurs de $\Delta DO/DO$ semblent augmenter lorsque l'épaisseur du film polymère diminue.

Ceci indique donc que le film polymère n'est pas blanchi uniformément sur toute son épaisseur lorsque la phase de saturation des amplitudes débute (auquel cas on devrait observer une saturation de la variation de densité optique au cours du temps) : le processus semble être principalement un phénomène de surface.

Ces résultats montrent en fait que lorsque la saturation des amplitudes de modulation des structures hexagonales est atteinte, le blanchiment de l'échantillon et donc la dégradation des molécules n'est que partielle. La saturation ne provient donc pas de la dégradation des molécules : le processus stoppe mais il reste encore des molécules photoactivables. L'origine de la saturation n'est donc pas un phénomène purement chimique.

Etant donnée l'ampleur des amplitudes de modulations obtenues ainsi que l'irréversibilité du phénomène de structuration, le processus de blanchiment n'est pas dû à une unique réorientation moléculaire, et un blanchiment provenant d'une rupture de plusieurs types de liaisons de la molécule azoïque durant l'insolation doit vraisemblablement intervenir.

Etude spectroscopique

Afin de déterminer l'origine du blanchiment observé à la surface du film polymère suite à son irradiation ainsi que son influence dans le processus de structuration, des études en spectroscopie infrarouge ont été réalisées. En fait, le copolymère DR1MA /MMA possède une couleur rouge de par les propriétés de conjugaison du chromophore DR1. Le blanchiment obtenu provient a priori d'une rupture de la conjugaison de la molécule de DR1. En effet, la rupture de la double liaison N=N ou bien encore le phénomène de cyclisation sont par exemple différentes voies^[22] de dégradation photochimique de ce type de molécule.

Afin d'identifier les raies caractéristiques de la molécule de DR1, nous avons effectué deux spectres infrarouges du PMMA seul et du DR1MA /PMMA. Les résultats sont présentés sur la figure ci-dessous :

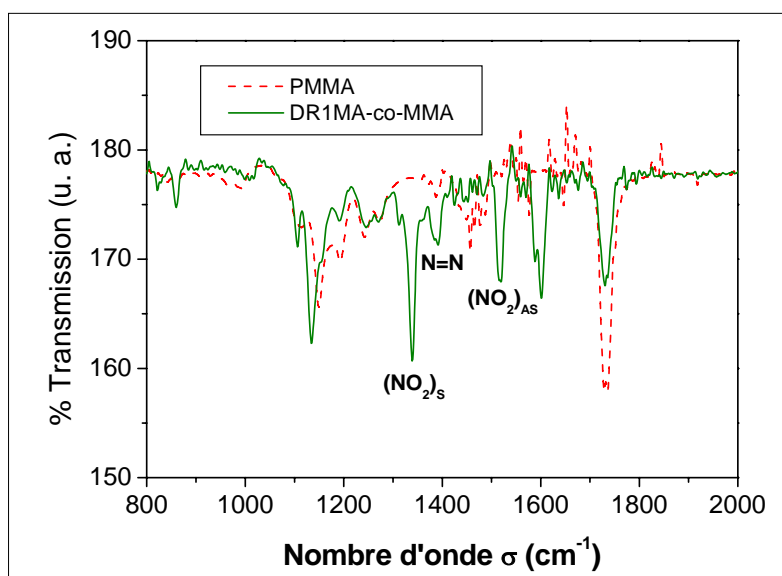


Figure IV-11 : Spectres IR réalisés en transmission, du polymère PMMA et du copolymère DR1MA /MMA.

En comparant les deux spectres et en utilisant les tabulations disponibles dans la littérature^[25], il est donc possible d'identifier certaines liaisons propres à la molécule de DR1 :

$$\text{N}=\text{N} : 1386 \text{ cm}^{-1}$$

$$(\text{NO}_2)_\text{S} \text{ et } (\text{NO}_2)_\text{AS} : 1338 \text{ cm}^{-1} \text{ et } 1515 \text{ cm}^{-1}$$

Comme indiqué précédemment, la double liaison N=N est responsable de l'isomérisation de la molécule de DR1. Les deux valeurs données pour la liaison NO₂ correspondent aux vibrations symétrique (S) et antisymétrique (AS) de cette dernière.

Ces résultats sont en accord avec ceux de Buffeteau et al.^[26].

Afin de comparer l'évolution des raies caractéristiques du DR1, différents spectres infrarouges ont été réalisés avant et après insolation du film polymère. Les résultats sont présentés sur la figure ci-dessous :

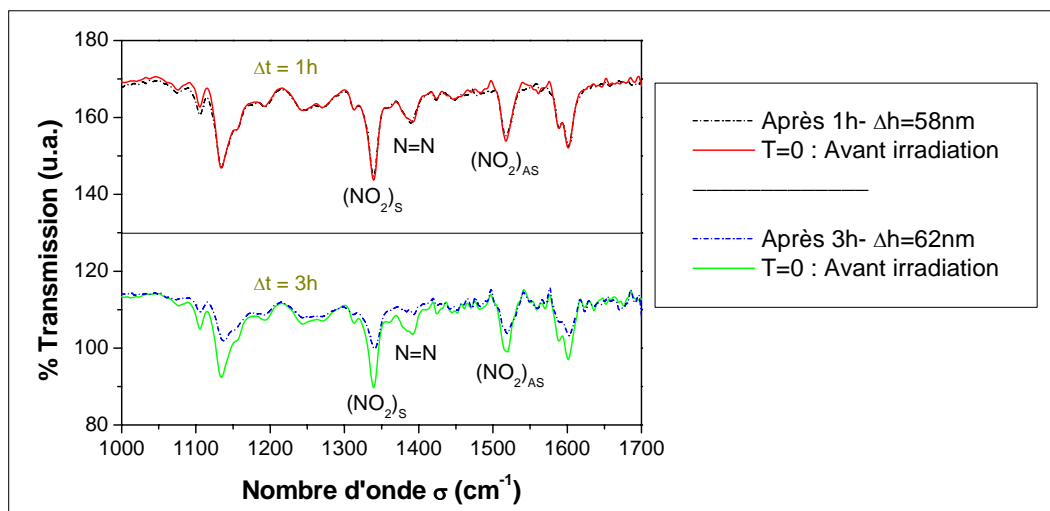


Figure IV-12 : Comparaison de spectres infrarouge de films de DR1MA/MMA d'épaisseur 350nm avant et après irradiation durant une heure et trois heures à 300mW/cm². La longueur d'onde d'irradiation est de 514nm et la polarisation du faisceau est linéaire.

Lorsque le film polymère est irradié durant une heure à 300mW/cm², pratiquement aucune diminution des pics correspondant aux trois liaisons indiquées sur la figure ci-dessus ne peut être observée sur le spectre enregistré après irradiation par rapport à celui pris avant irradiation. En revanche, lorsque le temps d'irradiation est augmenté jusqu'à trois heures, on peut noter une diminution conséquente des pics N=N, (NO₂)_S et (NO₂)_{AS}.

En étudiant la dynamique de croissance des structures, il peut être observé que les amplitudes de modulation atteignent leurs valeurs les plus élevées (début de la phase de saturation) à partir d'un temps d'irradiation d'une heure environ. Les amplitudes de modulations restent ensuite constantes au cours du temps alors que la quantité de double liaison N=N rompues augmente, comme observé sur les spectres infrarouge. Le processus de structuration ne semble donc pas limité par la rupture des doubles liaisons N=N, la phase de saturation étant

^[25] T. Buffeteau, A. Natansohn, P. Rochon, M. Pezolet, Study of cooperative side group motions in amorphous polymers by time dependent infrared spectroscopy, *Macromolecules*, **1996**, 29, 8783

^[26] T. Buffeteau, M. Pezolet, Photoinduced orientation in azopolymers studied by infrared spectroscopy: cooperative and biaxial orientation in semicrystalline polymers, *Macromolecules*, **1998**, 31, 2631

atteinte alors que pratiquement tous les chromophores peuvent encore s'isomériser et donc engendrer un transport de matière. Des études plus approfondies doivent être menées afin d'identifier plus précisément la dynamique et la nature du blanchiment.

2.5. Apparitions de satellites

Après irradiation, la taille de la zone blanchie à la surface de l'échantillon est approximativement égale à la taille de la section du faisceau laser incident. En plus de cette zone centrale blanchie, quatre autres satellites blanchis peuvent être observés à la surface du film polymère azoïque, situés autour et à égale distance de la zone centrale blanchie (le blanchiment des satellites est moins prononcé que celui observable sur la zone centrale). L'orientation de ces satellites blanchis par rapport à la zone centrale dépend de la direction de polarisation du faisceau laser incident, comme cela peut être observé sur la figure suivante :

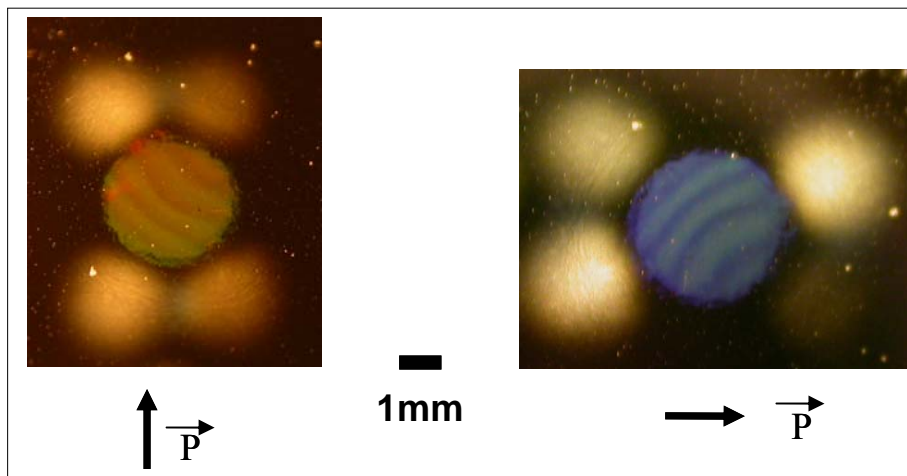


Figure IV-14 : Photographie (vue de dessus) d'un film polymère recouvert d'une couche d'aluminium après irradiation et éclairé en lumière blanche non cohérente et non polarisée. Les quatre satellites sont situés autour et à égale distance de la zone centrale correspondant à l'irradiation par le faisceau laser. L'intensité ainsi que le temps d'irradiation sont respectivement de 2W/cm^2 et 60 minutes. La direction de polarisation de la lumière utilisée lors de la structuration est verticale sur l'image de gauche et horizontale sur l'image de droite. Les franges observées sur la zone centrale proviennent d'interférences entre le faisceau laser incident et le faisceau réfléchi par des défauts du substrat de verre qui n'est pas à faces planes et parallèles. L'angle entre les deux faces de la lame est évalué à $1,5.10^{-2}^\circ$.

La figure ci-dessus représente deux photos d'échantillons constitués de films polymère de DR1MA/MMA et sur lesquels a été évaporé après irradiation une couche d'aluminium de 150nm d'épaisseur. Le blanchiment observé sur la figure ci-dessus correspond donc à la diffraction par les satellites structurés et recouverts d'aluminium, de la lumière issue de la lampe. La fine couche métallique permet de mieux mettre en évidence la position de ces satellites par rapport à la tache centrale ainsi que leur orientation par rapport à la direction de polarisation.

L'apparition de ces satellites dépend à la fois de l'intensité et du temps d'irradiation, leur blanchiment étant d'autant plus prononcé que ces paramètres sont élevés. Leur formation

dépend aussi de l'épaisseur du film polymère : pour une intensité et un temps d'irradiation fixé, les satellites sont d'autant moins blanchis que l'épaisseur du film polymère est élevée. En effet, pour une intensité et un temps d'insolation respectivement égaux à 2W/cm^2 et 60 minutes, on observe un fort blanchiment des satellites pour une épaisseur de film de 350nm et un blanchiment moins prononcé pour une épaisseur de 540nm, les satellites étant toujours visibles. Dans le cas d'une épaisseur de polymère de $1\mu\text{m}$, aucun satellite n'est observable.

Afin de déterminer l'origine de ces satellites, l'épaisseur du substrat de verre sur lequel est déposé le film polymère a été augmentée (des lames de 3mm d'épaisseur ont été utilisées, les lames utilisées couramment ayant une épaisseur de 1mm), et les résultats montrent que plus cette épaisseur est grande, plus les satellites sont éloignés de la zone centrale blanchie. Pour des lames de verre de 1mm et 3mm d'épaisseur, les satellites sont respectivement espacés de la tache centrale d'une distance de l'ordre de 2mm et 6mm.

Dans le cas de substrat de verre de $150\mu\text{m}$ d'épaisseur, aucun satellite ne peut être observé à la surface de l'échantillon.

La surface blanchie de ces satellites a aussi été étudiée par microscopie à force atomique, ce qui a permis de mettre en évidence l'existence d'une structuration périodique de type « rouleaux » du film polymère, différente de celle pouvant être observée sur la zone centrale structurée sous forme hexagonale. L'amplitude des structures observées est de l'ordre de la vingtaine de nanomètres. Des images AFM de la surface des satellites ainsi que de la zone centrale blanchie sont représentées sur la figure ci-dessous :

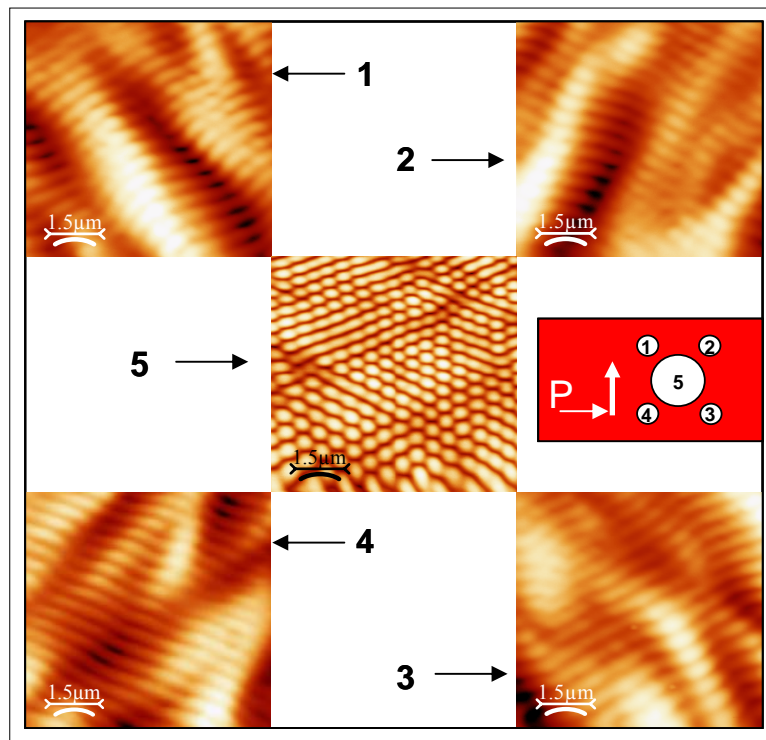


Figure IV-15 : Images AFM de la surface des satellites blanchis (images en coins) et de la zone centrale (image au centre). L'épaisseur du film était de 300nm, l'intensité, la longueur d'onde et le temps d'irradiation sont respectivement de 2W/cm^2 , 514nm et une heure. Le dessin de droite représente une vue de dessus de l'échantillon après irradiation, avec la position de la tache centrale (grand cercle) et des satellites (petits cercles). La polarisation du faisceau au cours de l'insolation est verticale, comme indiquée par une flèche sur le dessin de droite.

En prenant en compte ces différentes observations, le processus de formation des satellites blanchis observés à la surface du film polymère azoïque peut être expliqué à partir du schéma suivant :

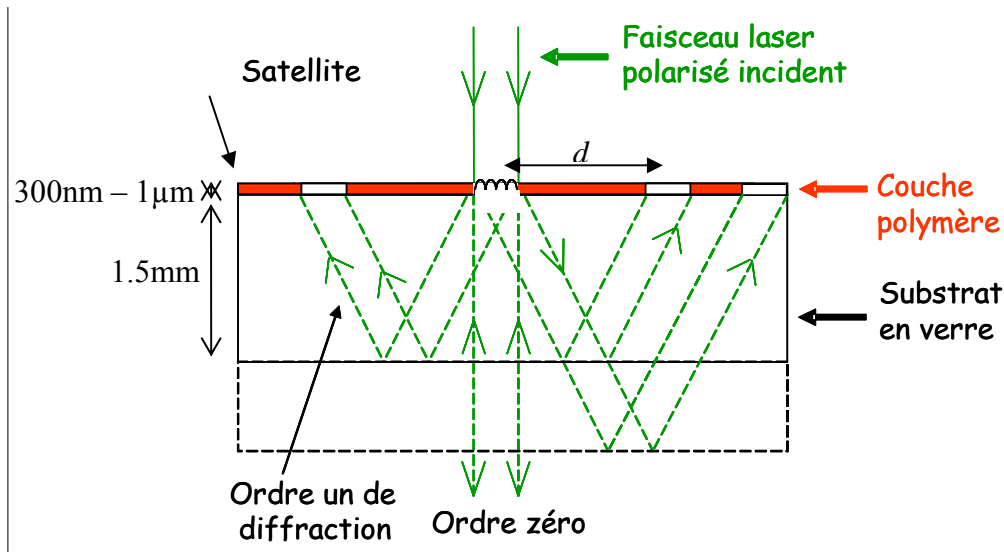


Figure IV-16 : Processus de formation des satellites blanchis observés à la surface du film polymère azoïque.

Le faisceau laser polarisé en incidence normale sur le film polymère azoïque est diffracté par les structures hexagonales se créant au cours de l'irradiation, ce qui va donner naissance à différents ordres de diffraction. Le faisceau correspondant à l'ordre zéro est transmis sans déviation à travers le film polymère et traverse ensuite le substrat de verre pour ressortir par la face arrière de l'échantillon. Une partie de ce faisceau est réfléchi aux interfaces polymère-verre (le coefficient de réflexion en énergie à cette interface est de $R_{\text{polymère-verre}}=0.4\%$, en prenant l'indice du DR1 égal à 1.7 à la longueur d'onde de 514nm) ainsi que verre-air (le coefficient de réflexion en énergie à cette interface est de $R_{\text{verre-air}}=4\%$), et vient ensuite interférer avec le faisceau incident à la surface du film polymère azoïque.

Les faisceaux correspondant aux différents ordres de diffraction traversent la couche de polymère, sont réfléchis par la face arrière du substrat, traversent une seconde fois le film polymère pour finalement atteindre la surface de l'échantillon, à une distance d du centre du faisceau incident.

Une partie de l'énergie des différents faisceaux diffractés est aussi réfléchi à l'interface polymère-verre mais due à la faible épaisseur de film polymère, il n'est pas possible de distinguer le blanchiment provenant de la réflexion par l'interface polymère-verre du faisceau diffracté, de la tache correspondant au faisceau arrivant en incidence normale sur le film polymère (le faisceau de retour est quasiment confondu avec le faisceau incident).

Etant données les fortes densités optiques des films polymères de DR1MA/MMA à la longueur d'onde de 514nm, une très faible proportion de la puissance incidente sur le film va atteindre la surface du film après réflexion par la face arrière de la lame de verre.

En considérant une puissance d'irradiation de 140mW (correspondant à une intensité d'irradiation de $2\text{W}/\text{cm}^2$), une épaisseur de film polymère de 350nm, une densité optique de 1.55 à la longueur d'onde de 514nm, et des coefficients de réflexion en énergie aux interfaces verre-air et verre-polymère égaux à $R_{\text{verre-air}}=4\%$ et $R_{\text{verre-polymère}}=0.4\%$ (l'indice du DR1MA/MMA à 514nm est de 1.7), le faisceau retournant sur la face avant du film polymère

après deux traversées de l'échantillon, aura une puissance lumineuse de l'ordre de $4.4\mu\text{W}$, ceci au tout début de l'irradiation.

En effet, dû au blanchiment, la transmission de l'échantillon et donc la puissance du faisceau réfléchi augmente au cours du temps. En mesurant la variation de densité optique du film polymère d'épaisseur 350nm au cours d'une irradiation de une heure à $2\text{W}/\text{cm}^2$, la puissance calculée du faisceau retournant sur la face avant du film polymère après une heure d'irradiation est de l'ordre de $1,5\text{mW}$ pour le faisceau se réfléchissant en incidence normale.

La très faible puissance du faisceau atteignant la surface du film polymère après réflexion en incidence normale sur la face arrière du substrat permet d'expliquer le fait que lorsque des films polymères d'épaisseurs $1\mu\text{m}$ sont utilisés, il n'est pas possible d'observer des satellites blanchis (les conditions expérimentales sont les mêmes que précédemment : $2\text{W}/\text{cm}^2$, une heure d'irradiation). En effet, l'épaisseur de film polymère traversée par le faisceau diffracté par les structures et réfléchi par la face arrière de l'échantillon est plus importante que celle traversée par le faisceau en incidence normale. La puissance du faisceau diffracté par les structures et revenant sur la face avant du film polymère est alors trop faible pour pouvoir conduire à un blanchiment de la surface de l'échantillon.

Les franges observées lors des scans AFM des satellites proviennent d'interférences entre l'onde incidente et l'onde réfléchi par la face arrière du substrat. En effet, en considérant uniquement le faisceau directement incident en incidence normale, il n'est possible d'obtenir que des structures de forme hexagonale.

Les satellites blanchis sont séparés d'une distance d'environ 2mm de la tache centrale dans le cas d'une lame de verre d'épaisseur 1mm et de 6mm dans le cas d'une lame de verre de 3mm . Le faisceau laser incident ayant un profil gaussien, sa puissance n'est pas la même selon que l'on se situe au centre, à 2mm ou bien à 6mm du centre de la gaussienne.

Dans ce dernier cas, le blanchiment des satellites est beaucoup moins prononcé que dans le cas d'une lame de 1mm d'épaisseur, et très difficile à observer.

Il peut être estimé qu'entre le centre de la gaussienne et un point situé à 2mm de cette valeur centrale, un écart de 70% dans la puissance du faisceau laser peut être observé.

Si l'on se place à une distance de 6mm du centre, la puissance incidente peut être considérée comme quasiment nulle.

Ces différents résultats indiquent donc que malgré les fortes densités optiques des films polymères utilisés, la très faible puissance du faisceau diffracté et réfléchi par la face arrière du substrat peut être suffisante pour pouvoir interférer avec le faisceau laser incident et créer des structures de type « rouleaux » à la surface du film polymère.

D'autre part, ces observations démontrent que dans les conditions expérimentales citées ci-dessus, un faisceau réfléchi par la face arrière de l'échantillon peut interférer avec le faisceau incident et créer des structures à la surface du film polymère.

Les résultats présentés ci-dessus ne permettent cependant pas de déterminer l'influence du faisceau réfléchi sur le processus de structuration hexagonale lui-même. Afin de pouvoir étudier de façon plus directe le rôle du faisceau réfléchi sur le processus de structuration photoinduit, nous avons essayé de quantifier les variations des structures induites selon l'amplitude du faisceau réfléchi.

2.6. Influence de la nature de la face arrière de l'échantillon

L'influence du coefficient de réflexion de la face arrière du substrat (interface verre-air) sur la dynamique de croissance des structures est étudiée.

Deux types d'échantillons différents sont utilisés et schématisés sur la figure ci-dessous :

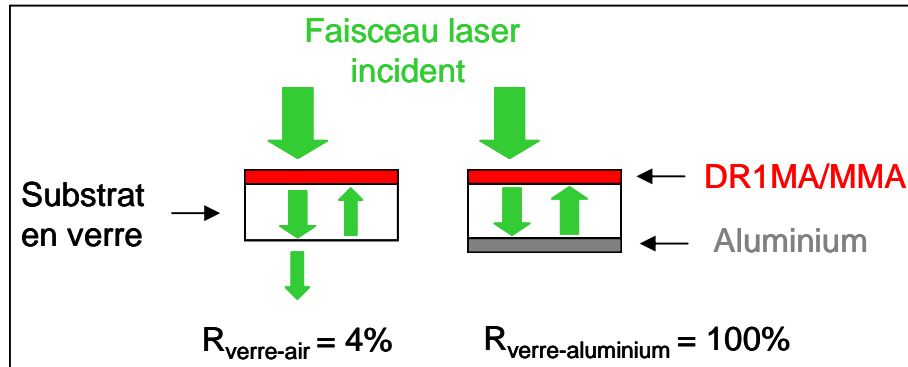


Figure IV-17 : Description des deux types d'échantillons utilisés afin d'étudier l'influence du coefficient de réflexion de la face arrière du substrat sur la dynamique de croissance des structures.

Le premier type d'échantillon (dessin de gauche) est celui couramment utilisé afin d'étudier le processus de structuration hexagonale, et consiste en une couche de DR1MA/MMA déposé sur un substrat de verre. Sur le second type d'échantillon (dessin de droite), en plus du polymère déposé sur le verre, une couche d'aluminium de 150nm est évaporée sur la face arrière du substrat afin d'augmenter sa réflectivité.

Dans le premier cas (sans aluminium), 4% seulement de l'énergie ayant traversée la couche polymère est réfléchi par la face arrière du substrat (interface verre-air) alors que dans le second cas (avec aluminium), on peut considérer en première approximation que 100% de l'énergie est réfléchi.

Les courbes ci-dessous représentent, pour les deux types d'échantillons, la dynamique de croissance des structures hexagonales. L'épaisseur du film polymère est égale à 350nm et les intensités d'irradiation varient de 100mW/cm² à 300mW/cm². La longueur d'onde d'insolation est de 514nm et la polarisation du faisceau est linéaire.

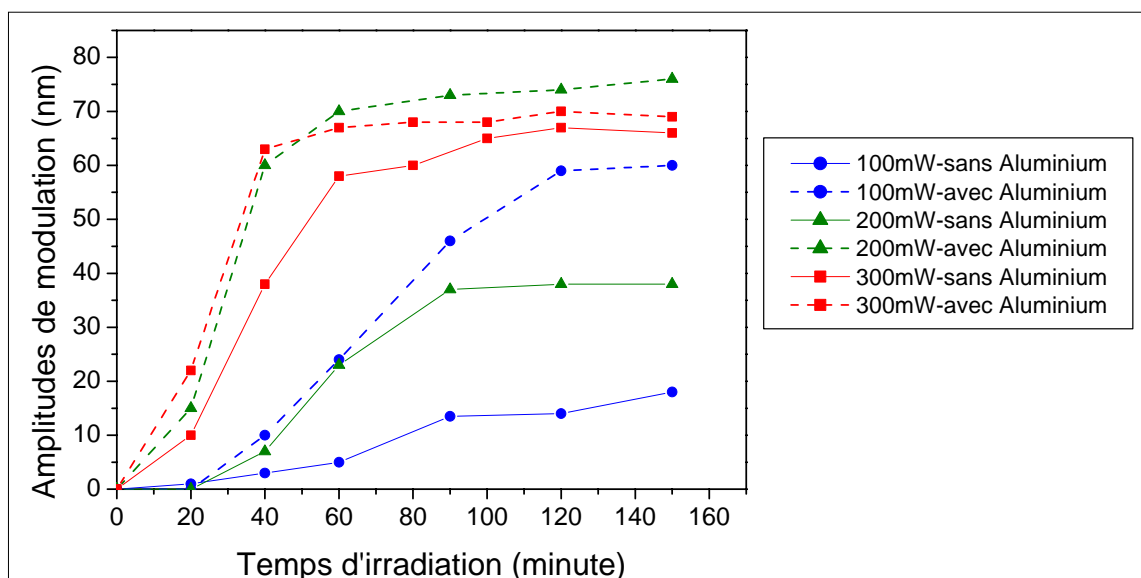


Figure IV-18 : Dynamique de croissance des structures hexagonales pour deux types d'échantillons : DR1MA/MMA déposé sur substrat de verre (traits pleins) et DR1MA/MMA déposé sur substrat de verre avec une couche de 150nm d'aluminium évaporé sur la face arrière du substrat (traits pointillés). La longueur d'onde d'irradiation est de 514nm, l'épaisseur du film polymère est de 350nm et la polarisation du faisceau est verticale. Les intensités d'irradiation sont de 100mW/cm², 200mW/cm² et 300mW/cm².

Lorsque l'intensité d'irradiation est égale à 300mW/cm², aucune différence n'est observée entre les deux configurations d'échantillons utilisées. En revanche, pour des intensités d'irradiation inférieures, les amplitudes de modulation sont plus élevées (les amplitudes de modulation sont doublées à saturation) dans le cas d'échantillons possédant un dépôt d'aluminium sur leur face arrière.

Ces résultats mettent en évidence le rôle du faisceau réfléchi par la face arrière du substrat, rôle différent selon les valeurs des intensités lumineuses incidentes sur l'échantillon.

Pour des intensités inférieures ou égales à 200mW/cm², le processus de structuration est amplifié et les amplitudes des structures augmentent lorsque la puissance du faisceau réfléchi est plus élevée.

Dans le cas d'intensités supérieures ou égales à 300mW/cm², la puissance du faisceau de retour n'a pas d'influence sur les amplitudes de modulation, les mêmes valeurs sont atteintes avec ou sans aluminium sur la face arrière.

La dynamique de croissance des structures a aussi été étudiée dans le cas d'échantillons où la couche d'aluminium est déposée entre le film polymère de DR1MA/MMA et le substrat de verre. Dans ce cas, les expériences ont été menées avec une intensité de 300mW/cm² sur des films d'épaisseur 350nm, avec une longueur d'onde d'irradiation de 514nm et une polarisation linéaire du faisceau d'écriture. Les résultats obtenus ont ensuite été comparés à ceux obtenus dans les mêmes conditions expérimentales, mais avec des échantillons correspondant au deux cas précédent (DR1MA/MMA+verre et DR1MA/MMA+verre+aluminium). Quelle que soit la position de la couche d'aluminium (entre le polymère et le verre ou bien sur la face arrière de l'échantillon) : les amplitudes de modulation des structures hexagonales sont équivalentes.

Les différents résultats obtenus mettent en évidence le fait que l'influence du taux de réflexion de la face arrière du substrat est d'autant plus marquée que les intensités d'irradiation sont faibles : les amplitudes de modulation à saturation sont en effet doublées dans le cas d'une irradiation à une intensité de 200mW/cm^2 , et sont multipliées par près d'un facteur quatre dans le cas d'une irradiation à une intensité de 100mW/cm^2 .

Dans le cas d'échantillons constitués du film polymère déposé sur une lame de verre, la puissance réfléchie par la face arrière de l'échantillon est respectivement à $0,66\mu\text{W}$, $0,44\mu\text{W}$ et $0,22\mu\text{W}$ pour des intensités incidentes de 300mW/cm^2 (équivalent à 21mW incident sur l'échantillon), 200mW/cm^2 , et 100mW/cm^2 .

Pour des échantillons avec dépôt d'aluminium, la puissance réfléchie par la face arrière de l'échantillon est respectivement à $16,7\mu\text{W}$, $11,1\mu\text{W}$ et $5,56\mu\text{W}$ pour des intensités incidentes de 300mW/cm^2 , 200mW/cm^2 , et 100mW/cm^2 .

Pour des intensités d'irradiation de 200mW/cm^2 et 100mW/cm^2 , il y a moins de $5.10^{-3}\%$ d'augmentation de puissance du faisceau due à la réflexion par la face arrière de l'échantillon. Cette différence n'est pas significative pour expliquer les écarts observés dans les amplitudes de modulation et une autre influence que l'augmentation d'énergie réfléchie due à la réflexion par la face arrière de l'échantillon doit donc être prise en compte.

Ces différents résultats sont en accord avec les modèles impliquant un effet feedback dans lesquels la valeur de l'intensité laser nécessaire à la formation de structures est inversement proportionnelle à la réflectivité R de la face arrière de l'échantillon ^[27].

Néanmoins, ces observations, bien que permettant de mettre en évidence le fait que le faisceau réfléchi joue un rôle dans le processus de structuration, ne permettent pas de conclure quant à la nécessité d'un feedback optique pour que des structures hexagonales puisse se former à la surface du film polymère.

^[27] W. J. Firth, Spatial instabilities in a Kerr medium with single feedback mirror, *J. Mod. Opt.*, **1990**, 37-2, 151

2.7. Expériences complémentaires

2.7.1. Suppression de la réflexion de la face arrière du substrat

De même que l'on a essayé de varier le taux de réflexion de la face arrière de l'échantillon, on a aussi essayé de supprimer cette réflexion.

Ceci est réalisé grâce au montage expérimental représenté sur la figure suivante :

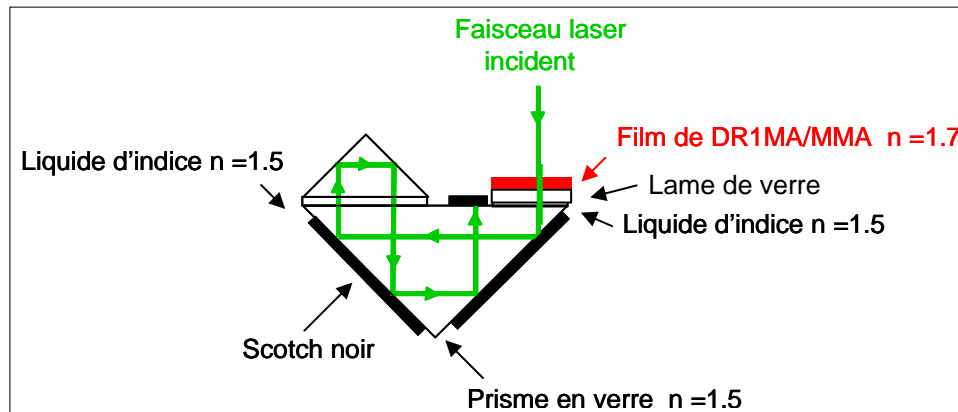


Figure IV-19 : Configuration expérimentale permettant de s'affranchir de la réflexion provenant de la face arrière de la lame de verre.

Le film polymère est placé sur un premier prisme et un liquide de même indice que le prisme sépare ce dernier du film. Ainsi, la réflexion du faisceau incident sur la face du prisme est nulle. Des scotchs noirs sont ensuite placés sur les bords du prisme afin d'absorber la majeure partie du faisceau. Néanmoins, des bulles d'air persistent après avoir collé le scotch ce qui fait que le faisceau n'est pas totalement atténué. Un second prisme séparé du premier par le liquide d'indice permet de faire ressortir le faisceau à l'extérieur du film polymère, ou est collé un autre morceau de scotch noir.

Au cours de sa propagation dans ce système, le faisceau est quasiment totalement absorbé par les différents scotchs et de ce fait, aucune réflexion provenant de la face arrière de la lame de verre ne peut venir interférer à la surface du film polymère. La réflexion à l'interface polymère-verre est ici négligée $R = 0,4\%$.

Les expériences réalisées avec ce montage (configuration avec prismes) ont consisté à irradier durant quatre vingt dix minutes des films de DR1MA/MMA d'épaisseurs 225nm, 350nm, 750nm et 1 μ m, à des intensités de 300mW/cm² et 1W/cm².

Les échantillons sont ensuite scannés au microscope à force atomique et les résultats comparés aux mêmes irradiations réalisées sans les prismes. Dans ce cas, la réflexion sur la face arrière de la lame de verre est présente.

La figure ci-dessous regroupe les différents résultats obtenus ainsi que deux images AFM permettant de comparer les structures obtenues dans le cas d'une irradiation avec prismes et sans prisme:

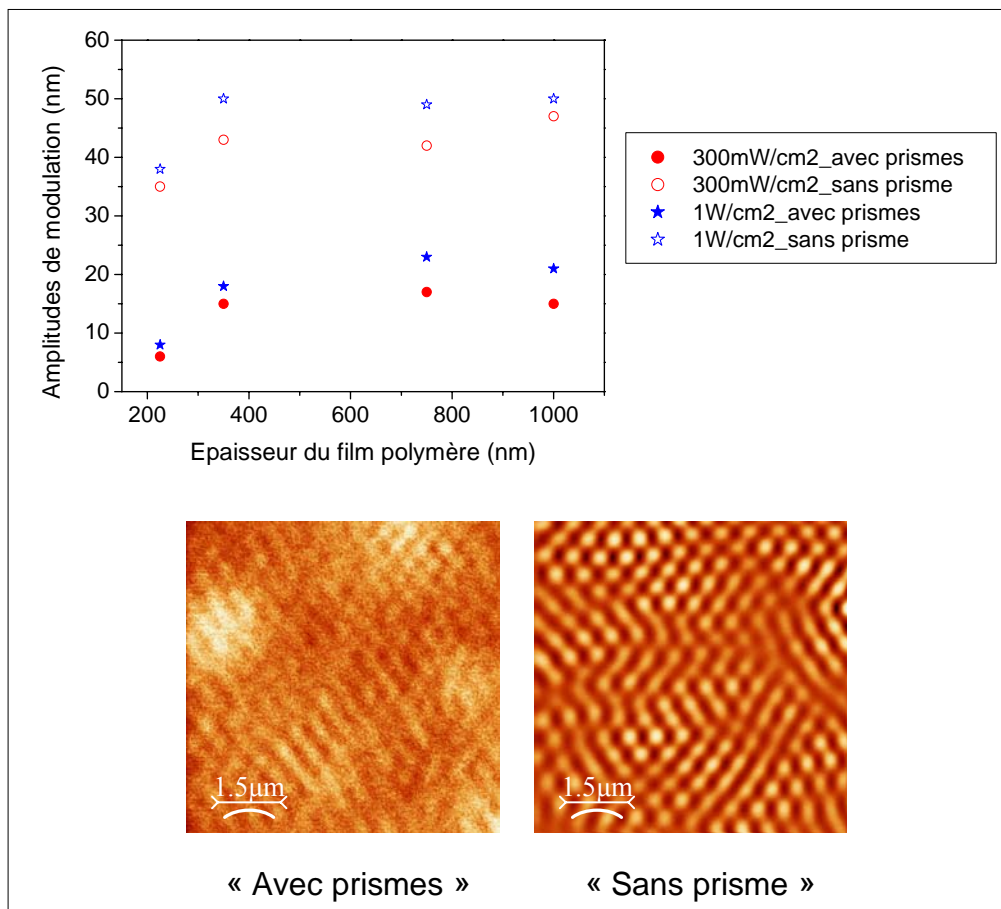


Figure IV-20 : Figure du haut : Influence du faisceau réfléchi par la face arrière du substrat. La configuration « avec prismes » permet de s'affranchir du faisceau réfléchi tandis que dans la configuration « sans prisme », le faisceau réfléchi est présent. Les films polymères ont des épaisseurs de 225nm, 350nm, 750nm et 1μm. Les intensités d'irradiation sont de 300mW/cm² et 1W/cm². La longueur d'onde d'irradiation est de 514nm et la polarisation du faisceau est linéaire. Figure du bas : Images AFM de structures obtenues dans une configuration « avec prismes » (image de gauche) et « sans prisme » (image de droite). Le temps et l'intensité d'irradiation sont de quatre vingt dix minutes et 1W/cm². L'épaisseur de film est de 350nm, la polarisation du faisceau linéaire.

Lorsque la configuration « avec prismes » est utilisée, aucun satellite ne peut être observé à la surface de l'échantillon après irradiation tandis que pour les mêmes conditions expérimentales, des satellites sont observées lorsque la configuration « sans prismes » est utilisée. Ceci indique donc bien que le faisceau réfléchi par la face arrière du substrat est supprimé lors de l'utilisation des prismes.

Quelle que soit l'intensité d'irradiation ainsi que l'épaisseur du film polymère, les amplitudes de modulation sont plus élevées lorsque la configuration « sans prisme » est utilisée, c'est-à-dire lorsqu'une partie du faisceau incident ayant traversé le film polymère est réfléchi par la face arrière du substrat de verre.

Cependant, même lorsque ce faisceau réfléchi n'existe pas, il est possible d'observer des structures de forme hexagonale à la surface du film polymère.

Ces résultats mettent donc en évidence l'influence du faisceau réfléchi dans le processus de structuration hexagonal photoinduit. Un effet de feedback optique permet d'amplifier le processus de formation et donc d'augmenter les amplitudes de modulation des structures hexagonales mais ne peut être considéré comme étant totalement responsable de la formation de ces dernières. En effet, celles-ci peuvent se former (leurs amplitudes de modulation ne dépassent pas les vingt nanomètres dans ce cas) lorsque qu'aucune réflexion par la face arrière de l'échantillon n'existe.

D'autre part, bien que négligée en première approximation, la très faible réflexion (0,4%) à l'interface polymère-verre existe et doit aussi être prise en compte. En effet, cette dernière semble pouvoir être suffisante pour permettre l'obtention des faibles amplitudes de modulation observées en utilisant une configuration avec prismes.

2.7.2. Influence de la cohérence de la lumière excitatrice

L'existence d'un effet de feedback optique est reliée au phénomène d'interférences entre le faisceau laser incident sur le film polymère et le faisceau réfléchi à une des interfaces polymère-verre et/ou verre-air de l'échantillon.

Ceci implique donc que la source de lumière excitatrice soit cohérente, et plus précisément que le chemin optique parcouru dans l'échantillon par le faisceau réfléchi soit inférieur à la longueur de cohérence de la source, de l'ordre de quelques centimètres dans le cas du laser Argon utilisé. Dans le cas contraire, il n'y a plus cohérence et il ne peut plus y avoir d'interférences entre les deux faisceaux.

Si un effet de feedback optique est responsable de la formation des structures observées, une source de lumière de longueur de cohérence supérieure au trajet optique du faisceau réfléchi par l'une ou l'autre des deux interfaces de l'échantillon doit toujours permettre l'observation de structures hexagonales. Au contraire, l'utilisation d'une source de lumière non cohérente ou de longueur de cohérence inférieure au chemin optique parcouru par le faisceau réfléchi ne doit pas conduire à la formation de structures à la surface de l'échantillon.

Le faisceau réfléchi par la face arrière de l'échantillon parcourt un chemin optique équivalent à $l = 2.e_1.n_1 + 2.e_2.n_2$ où e_1 et e_2 sont respectivement les épaisseurs du film polymère et de la lame de verre, n_1 et n_2 les indices du film polymère et du verre.

Dans ce cas, l'épaisseur du film polymère peut être négligée par rapport à l'épaisseur de la lame et le chemin optique est alors approximativement de 3mm.

Dans le cas où l'on considère uniquement le faisceau réfléchi par l'interface polymère-verre, le chemin optique parcouru par le faisceau réfléchi est équivalent à 1,19μm pour un film polymère de 350nm d'épaisseur.

Afin de pouvoir mettre en évidence l'influence de la cohérence de la lumière excitatrice, nous avons utilisé une lampe halogène de marque « micro-contrôle » et pouvant délivrer une puissance maximale de 1.5W.

Le spectre de cette lampe est indiqué sur la figure ci-dessous :

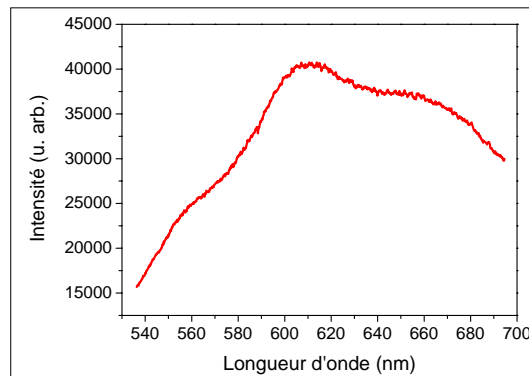


Figure IV-21 : Spectre de la lampe blanche utilisée afin de tester l'influence de la cohérence de la lumière excitatrice sur le processus de structuration hexagonal photoinduit.

Différentes irradiations de films polymères de DR1MA/MMA ont été réalisées avec cette lumière que nous avons polarisée. Les films polymères ont une épaisseur de 500nm et les différentes intensités d'irradiation utilisées sont de $1\text{W}/\text{cm}^2$ et $500\text{W}/\text{cm}^2$. Pour chaque intensité considérée, les temps d'irradiation sont de une et deux heures. La lumière étant divergente en sortie de lampe, un diaphragme est utilisé ainsi qu'une lentille afin de pouvoir travailler avec des intensités comparables à celles utilisées dans le cas d'une irradiation laser.

Quelle que soit l'expérience considérée, aucune modulation de surface ni ablation n'ont pu être observées à la surface des films polymères irradiés.

Afin d'étudier plus précisément l'influence de la cohérence de la lumière excitatrice, nous avons voulu se placer à une longueur de cohérence comprise entre celle du laser Argon et celle de la lampe blanche.

Pour cela, nous avons utilisé une lampe avec brûleur à vapeur de mercure haute pression HBO 200 de marque Wild Heerbrugg et pouvant délivrer une puissance maximale de 200W.

Les expériences ont été réalisées en filtrant la lumière émise par la lampe de façon à ne garder du spectre que la raie à 546nm.

Les spectres de la lampe sans filtre (traits pointillés) et après utilisation de filtres (trait plein) sont indiqués sur la figure ci-dessous :

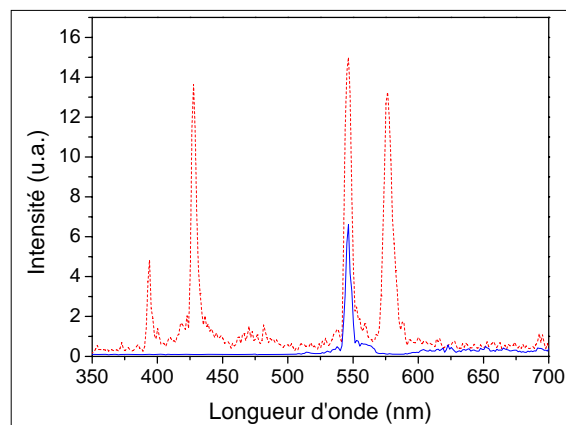


Figure V-22 : Spectre de la lampe au mercure utilisée (traits pointillés) et spectre de cette même lampe au mercure filtré afin de tester l'influence de la cohérence de la lumière excitatrice sur le processus de structuration hexagonal photoinduit. Seule la raie à 546nm est présente (trait plein).

Dans ce cas, l'épaisseur des échantillons est de 350nm, l'intensité d'irradiation de 2W/cm², et les temps d'irradiation de 1h, 2h, et 5h.

Des durées d'irradiation de une et deux heures ne conduisent pas à la formation de structures, contrairement au cas d'une irradiation de 5h où il est possible d'observer des structures à la surface du film polymère. Ces structures sont représentées sur la figure ci-dessous :

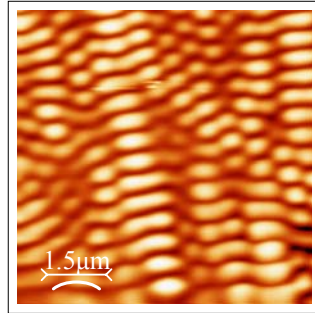


Figure V-23 : Structures observées suite à l'irradiation d'un film polymère de DR1MA/MMA de 350nm d'épaisseur par une raie de longueur d'onde 546nm issue d'une lampe au mercure. L'intensité et le temps d'irradiation sont respectivement de 2W/cm² et cinq heures. La polarisation de la lumière est verticale.

Quelques hexagones peuvent être distingués, bien que la forme générale des structures ressemble plus à des franges. La période des structures et les amplitudes de modulation sont respectivement de l'ordre de la longueur d'onde d'irradiation et de 60nm.

La longueur de cohérence l_c de la lumière provenant de la raie à 546nm de la lampe à mercure est définie par la formule suivante :

$$l_c = \frac{\lambda^2}{\Delta\lambda}$$

où λ est la longueur d'onde considérée et $\Delta\lambda$ la largeur à mi-hauteur de la raie associée à la longueur d'onde λ .

Dans notre cas, la longueur de cohérence est de l'ordre de 60μm.

La longueur de cohérence est inférieure au chemin optique du faisceau réfléchi et aucune structure ne devrait pouvoir être observée, ce qui n'est pas le cas à la vue de l'image AFM présentée sur la figure ci-dessus.

Le trajet optique du faisceau réfléchi par l'interface polymère-verre étant lui inférieur à la longueur de cohérence calculée, la réflexion à l'interface polymère-verre pourrait être responsable des effets de structuration observés. Néanmoins, afin de pouvoir conclure de manière définitive, il faudrait mesurer directement la longueur de cohérence de la raie à 546nm au moyen d'un interféromètre de Michelson.

3. Synthèse des différentes expériences

Différentes expériences ont été présentées dans ce chapitre afin d'identifier l'origine du processus de structuration hexagonale et plus particulièrement la possibilité d'un effet de feedback optique dû à une interférence à la surface du film polymère entre le faisceau laser incident et le faisceau réfléchi par les différentes interfaces de l'échantillon.

Les résultats présentés soulignent la difficulté d'interprétation du processus de structuration hexagonale, plusieurs points posant encore problème, parmi lesquels :

- des films très épais de plusieurs dizaines de microns d'épaisseur donnent lieu à des structures qui ont des dynamiques de formation presque identiques à celles de films minces de quelques centaines de nanomètres.
- l'influence de la cohérence de la lumière excitatrice qui reste encore à approfondir, notamment en la mesurant expérimentalement dans le cas de la raie à 546nm d'une lampe à vapeur de mercure.
- la difficulté de s'affranchir expérimentalement de l'influence de la réflexion à l'interface polymère-verre.

D'autres études non présentées ici ont été ou devraient être réalisées, notamment des expériences de spectroscopie Raman et de microscopie optique en champ proche. Les expériences menées en microscopie Raman confocale ont été réalisées dans le but d'essayer de sonder les zones « bosses » et « interstices » des structures hexagonales afin de remonter à la densité de molécules et éventuellement à leur orientation. Malheureusement, les premiers essais effectués ne se sont pas révélés être très concluants et restent délicats à interpréter.

Des études similaires doivent aussi être réalisées en utilisant des techniques de microscopie en champ proche.

Les différents résultats présentés au cours de ce chapitre mettent donc en évidence la difficulté de conclure quant à l'origine du processus de structuration hexagonal : il n'est pas exclu qu'un phénomène de feedback optique provenant, selon les cas, de la première ou de la deuxième interface (en fait celle permettant une réflexion avec la plus grande énergie), soit à l'origine du processus de structuration, mais dans l'état actuel des différentes expériences ayant pu être menées durant cette thèse, un phénomène nouveau de structuration propre aux polymères azoïques semble aussi devoir être considéré.

4. Vers un phénomène nouveau ?

4.1. Les molécules fuient la lumière

Comme précédemment décrit au chapitre II, il est désormais admis que suite à leur excitation par une lumière polarisée de longueur d'onde comprise dans leur bande d'absorption, les molécules azoïques tendent à se réorienter progressivement dans une direction perpendiculaire à la direction de polarisation incidente, après plusieurs cycles d'isomérisation Trans-Cis-Trans.

Parallèlement à cette réorientation, un transport de matière s'opère (dû à un couplage de mouvements de translation et de rotation) et les molécules peuvent s'accumuler dans des zones non soumises à une intensité lumineuse : ceci est illustré lors de la formation de réseaux de surface basée sur des interférences « classiques » à deux faisceaux, les franges sombres correspondant à un maximum d'amplitude.

Cependant, il faut aussi tenir compte de l'agitation thermique qui tend à redonner aux molécules azoïques une distribution d'orientation isotrope : l'orientation des molécules azoïques dans un plan perpendiculaire à la direction de polarisation de la lumière excitatrice n'est donc jamais parfaite.

Dans le cas d'une surface uniformément irradiée par une lumière polarisée, les molécules ne sont jamais « cachées » ou bien encore « piégées » dans des creux de lumière : le processus d'excitation des molécules azoïques ne s'arrête donc jamais.

Deux solutions s'offrent alors à ces dernières afin de ne plus être soumises à une excitation lumineuse :

- Se réorienter dans une direction perpendiculaire à la direction de polarisation. Néanmoins, cette réorientation perpendiculaire n'étant jamais parfaite, les molécules ne sont donc jamais totalement dans un état de « repos ».
- Créer une structure permettant de leur offrir des zones de « repos » où elles ne seraient plus excitées par la lumière incidente.

Ainsi, qualitativement, le processus de structuration hexagonale photoinduit pourrait être expliqué de la manière suivante :

Suite à l'irradiation uniforme (pas de zones claires et sombres « projetées » à la surface du film comme dans le cas des réseaux de surface) de l'échantillon par un faisceau polarisé, les molécules azoïques vont avoir tendance à s'organiser de manière à créer une structure diffractive permettant de leur fournir des zones de « repos » ou bien encore « creux de lumière », où elles ne sont plus excitées et donc piégées.

La structure créée dans le cas présent est une structure de type hexagonale qui va avoir pour but de diffracter une partie de la lumière incidente sur l'échantillon.

Ainsi, au cours de l'irradiation, les molécules azoïques construisent progressivement une structure diffractive par transport de matière suite à leurs cycles successifs d'isomérisation. Lorsque les paramètres caractéristiques de cette structure (période, amplitude, régularité du réseau...) permettent de diffracter une quantité de lumière incidente suffisante afin que les molécules puissent être piégées dans des creux de lumière, le processus de structuration prend fin et les structures sont figées, elles n'évoluent plus dans le temps.

La figure ci-dessous (déjà présentée au chapitre III, figure III-18) représente la variation de période des structures hexagonales en fonction de la longueur d'onde d'irradiation. Pour une longueur d'onde donnée, les périodes sont mesurées sur plusieurs scans AFM effectués sur différents échantillons. Chaque symbole représente la valeur d'une période mesurée. Les périodes sont toujours mesurées en traçant une section dans une direction parallèle à la direction de polarisation du faisceau incident.

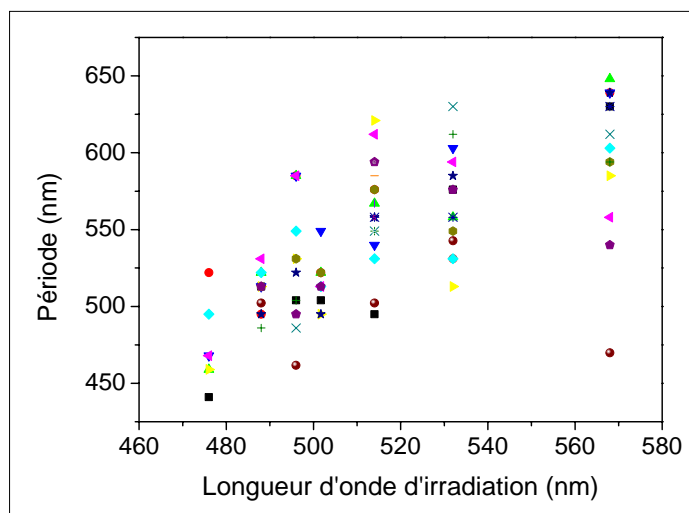


Figure IV-23 : Période des structures hexagonales en fonction de la longueur d'onde d'irradiation. L'épaisseur de film polymère est de 350nm, l'intensité et le temps d'irradiation de 1W/cm² et deux heures. La polarisation de faisceau est linéaire.

Bien que de très grands écarts puissent être observés (100nm) pour une longueur d'onde donnée sur la mesure de la valeur d'une période, il est possible d'observer globalement une augmentation de cette dernière avec la longueur d'onde d'irradiation.

Ainsi, la période des structures hexagonales semble être différente selon la longueur d'onde d'irradiation utilisée. Cette observation rejoint l'idée émise précédemment selon laquelle les paramètres caractéristiques de la structure diffractive créée doivent permettre de diffracter une quantité maximale de lumière.

En effet, l'efficacité de diffraction de motifs en forme de réseaux dépendant entre autre de la longueur d'onde d'irradiation, les molécules vont s'organiser de façon à créer des structures de périodes différentes en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

Un des moyens de vérifier cette hypothèse est de calculer, pour une amplitude de modulation, un indice, et une longueur d'onde donnée, la période des structures permettant une efficacité de diffraction maximale. Si l'hypothèse faite est valide, la période devrait augmenter en fonction de la longueur d'onde, comme observée expérimentalement.

Ces calculs ne sont pas aisément réalisables : en effet, dans le cas présent, la période des structures observées est de l'ordre de l'épaisseur du film polymère et il n'est plus possible de se placer dans l'approximation du régime de diffraction de Raman-Nath.

Ainsi, bien qu'attrayante, originale et nouvelle, cette « théorie » ou « principe » des molécules créant elles même une structure diffractive afin de fuir la lumière doit actuellement être complétée par différents calculs.

Bibliographie du chapitre IV

- [1] Self-Organization in optical systems and applications to information technology, M. A. Vorontsov, W.B Miller Eds, Springer Berlin, **1995**
- [2] Self-Organization in optical systems and applications to information technology, M. A. Vorontsov, W.B Miller Eds, Springer Berlin, **1995**
- [3] W. J. Firth, Spatial instabilities in a Kerr slice with a single feedback mirror, *J. Mod. Opt.*, **1990**, 37, 151
- [4] G. D'Alessandro, W. J. Firth, Spontaneous hexagon formation in a nonlinear optical medium with feedback mirror, *Phys. Rev. Lett.*, **1991**, 66, 2597
- [5] G. D'Alessandro, W. J. Firth, Hexagonal spatial patterns for a Kerr slice with a feedback mirror, *Phys. Rev.A.*, **1992**, 46, 537
- [6] B. Packross, R. Eschbach, O. Bryngdahl, Achromatization of the self-imaging (Talbot) effect, *Opt. Comm.*, **1984**, 50, 4, 205
- [7] M. Mansuripur, The Talbot effect, *Opt. And Phot. News*, **1997**, 42, 1997
- [8] R. Macdonald, H. J. Eichler, Spontaneous optical pattern formation in a nematic liquid crystal with feedback mirror, *Opt. Comm.*, **1992**, 89, 289
- [9] M. Tamburrini, M. Bonavita, S. Wabnitz, E. Santamato, Hexagonally patterned beam filamentation in a thin liquid crystal film with a single feedback mirror, *Opt. Lett.*, **1993**, 18, 855
- [10] P. M. Lushnikov, A. V. Mamaev, Spontaneous hexagon formation in photorefractive crystal with a single pump wave, *Opt. Lett.*, **1999**, 24, 21, 1511
- [11] T. Honda, Hexagonal pattern formation due to counterpropagation in KNbO_3 , *Opt. Lett.*, **1993**, 18, 8, 598
- [12] G. Giusfredi, J. F. Valley, R. Pon, G. Khitrova, H. M. Gibbs, Optical instabilities in sodium vapor, *J. Opt. Soc. Am. B*, **1998**, 5, 5, 1181
- [13] G. Grynberg, E. Le Bihan, P. Verkerk, P. Simoneau, J. R. R. Leite, D. Bloch, S. Le Boiteux, M. Ducloy, Observation of instabilities due to mirrorless four-wave mixing oscillation in sodium, *Opt. Com.*, **1988**, 67, 5, 363
- [14] M. A. Vorontsov, N. G. Iroshnikov, R. L. Abernathy, Diffractive patterns in a nonlinear optical two-dimensional feedback system with field rotation, *Chaos, Solitons and Fractals*, **1994**, 4, 8-9, 1701

- [15] M. A. Vorontsov, A. Yu. Karpov, Kerr slice-based nonlinear interferometer with two-dimensional feedback: control of roll and hexagon formation, *Opt. Lett.*, **1995**, 20, 24, 2466
- [16] P. L. Ramazza, S. Boccaletti, S. Ducci, F. T. Arecchi, Transport induced pattern selection in a nonlinear optical system, *J. Non. Opt. Phys. Mat.*, **1999**, 8, 2, 235
- [17] P. L. Ramazza, S. Ducci, F. T. Arecchi, Optical diffraction-free patterns induced by a discrete translationnal transport, *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, 81, 19, 4128
- [18] P. L. Ramazza, S. Boccaletti, A. Giaquinta, E. Pampaloni, S. Soria, F. T. Arecchi, Optical pattern selection by a lateral wave-front shift, *Phys. Rev. A*, **1996**, 54, 4, 3472
- [19] B. Thüring, R. Neubecker, T. Tschudi, Transverse pattern formation in liquid crystal light valve feedback system, *Opt. Comm.*, **1993**, 102, 111
- [20] R. Neubecker, G. L. Oppo, B. Thüring, T. Tschudi, Pattern formation in a liquid crystal light valve with feedback, including polarization, saturation, and internal threshold effects, *Phys. Rev. A*, **1995**, 52, 791
- [21] Chaos, solitons and fractals, special issue on Nonlinear Optical Structures, patterns, chaos, L. A. Lugiato, S. El Naschie editors, **1994**, vol.4, n°8-9
- [22] H. Rau, Photoisomerization of azobenzenes, in *Photochemistry and photophysics-Vol II*, **1990**, CRC press, J. F. Rabeck editor
- [23] R. Loucif-Saïbi, K. Nakatani, J. A. Delaire, M. Dumont, Z. Sekkat, Photoisomerization and second harmonic generation in disperse red one doped and functionalized poly(methyl methacrylate) films, *Chem. Mat.*, **1993**, 5, 229
- [24] N. K. Viswanathan, S. Balasubramanian, L. Li, J. Kumar, S. K. Tripathy, Surface initiated mechanism for the formation of relief gratings on azo polymer films, *J. Phys. Chem.*, **1998**, 102, 6064
- [25] T. Buffeteau, A. Natansohn, P. Rochon, M. Pezolet, Study of cooperative side group motions in amorphous polymers by time dependent infrared spectroscopy, *Macromolecules*, **1996**, 29, 8783
- [26] T. Buffeteau, M. Pezolet, Photoinduced orientation in azopolymers studied by infrared spectroscopy: cooperative and biaxial orientation in semicrystalline polymers, *Macromolecules*, **1998**, 31, 2631
- [27] W. J. Firth, Spatial instabilities in a Kerr medium with single feedback mirror, *J. Mod. Opt.*, **1990**, 37-2, 151

Chapitre V

Application des structures hexagonales à la gestion de l'émission lumineuse

Chapitre V : Application des structures hexagonales à la gestion de l'émission lumineuse

1.	Diodes électroluminescentes organiques.....	165
1.1.	Principe de fonctionnement et structure d'une diode.....	165
1.2.	Choix des matériaux.....	166
1.3.	Notion de rendement externe	169
1.4.	Intérêt de l'insertion de la structuration dans une diode	169
1.5.	Diodes modulées avec un réseau 1D.....	171
2.	Diffraction et guidage dans les structures hexagonales	174
2.1.	Couplage dans les structures hexagonales photoinduites.....	176
3.	Découplage obtenu sur des OLED possédant des structures hexagonales – Cas d'une excitation photonique	180
3.1.	Réalisation.....	180
3.2.	Résultats expérimentaux	181
4.	Conclusion.....	185
	Bibliographie	187

1. Diodes électroluminescentes organiques

1.1. Principe de fonctionnement et structure d'une diode

Une diode électroluminescente organique est typiquement constituée d'une couche de matériau organique d'une centaine de nanomètres d'épaisseur prise en « sandwich » entre deux électrodes : une cathode et une anode. Le matériau organique utilisé possède la propriété d'émettre de la lumière lorsqu'il est traversé par un courant électrique. Le schéma d'une diode électroluminescente organique est représenté sur la figure ci-dessous :

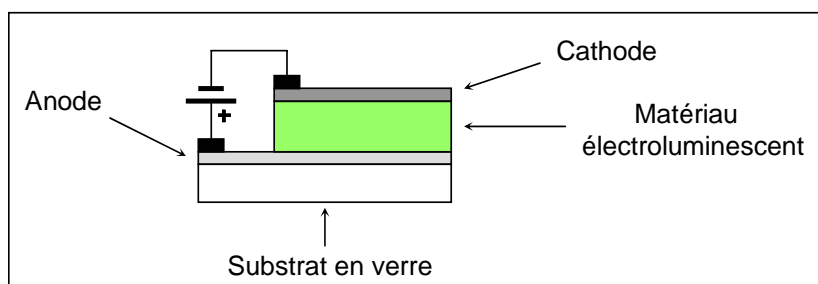


Figure V-1 : Section transverse de la structure d'une diode constituée d'une unique couche de matériau organique.

Lorsqu'une tension est appliquée aux électrodes, il y a à la fois injection de trous dans le matériau organique par l'anode et d'électrons par la cathode. Ces charges de signes opposés se déplacent dans le matériau jusqu'à se rencontrer et former ce que l'on appelle un état excité neutre : un exciton. Ce dernier peut se déplacer à travers le matériau en transportant de l'énergie mais pas de charge.

La désexcitation radiative de ce dernier donne ensuite naissance à l'électroluminescence du matériau organique, comme représenté sur la figure ci-dessous :

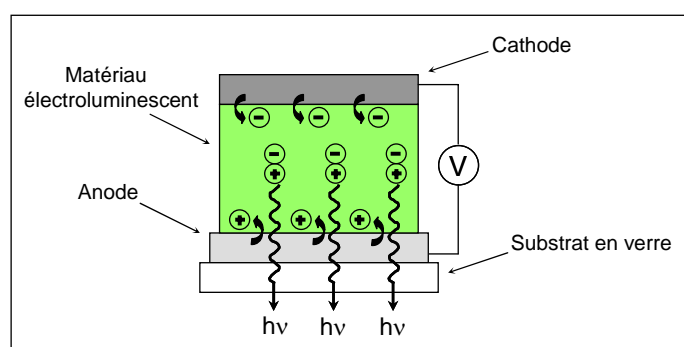


Figure V-2 : Principe de l'électroluminescence. Sous l'effet d'une tension appliquée, il y a injection de trous par l'anode et d'électrons par la cathode. La « rencontre » des deux charges de signes opposés forme un exciton qui se désexcite de façon radiative pour émettre un photon.

Les excitons peuvent être singulets (les spins des deux électrons célibataires sont antiparallèles) ou triplets (les spins des deux électrons célibataires sont parallèles). Les

premiers se dés excitent en quelques nanosecondes en émettant un photon tandis que les seconds ont un temps de dés excitation plus lent, compris entre 1ms et 1s, et se dés excitent plus généralement en émettant de la chaleur (ou donnent lieu à de la phosphorescence).

En moyenne, pour quatre paires d'électrons trous injectées, un seul exciton singulet est obtenu. Seul ce dernier étant luminescent, le rendement d'électroluminescence (rapport du nombre de photons émis pour un électron injecté) est limité à un quart du rendement de photoluminescence.

1.2. Choix des matériaux

Afin d'émettre des longueurs d'ondes comprises dans le domaine du visible, le matériau organique électroluminescent utilisé doit avoir un gap d'énergie de l'ordre de 2eV-3eV. Généralement la bande de conduction des matériaux utilisés est à 2-3eV sous le niveau du vide et la bande de valence à 5-6eV^[1].

Il faut donc que la cathode et l'anode puissent injecter des charges dans ces niveaux : pour faciliter l'injection, l'anode doit donc avoir un fort travail d'extraction (le travail d'extraction est le travail nécessaire pour extraire un électron situé au niveau de Fermi jusque dans le vide) de façon à ce que son niveau de Fermi soit proche de la bande de valence du matériau organique et à l'inverse la cathode doit avoir un faible travail d'extraction de façon à ce que son niveau de Fermi soit proche de la bande de conduction du matériau organique.

L'anode utilisée le plus fréquemment est l'oxyde d'indium et d'étain (ITO). Elle possède un travail d'extraction (W_f) de l'ordre de 4.8eV^[2,3] et possède l'avantage d'être transparente dans le visible^[4].

La cathode injectrice d'électrons doit avoir un faible travail d'extraction afin de faciliter l'injection des électrons. Des matériaux tels le calcium ($W_f=2.9\text{eV}$) sont très intéressants mais s'oxydent rapidement et sont donc très instables. Des mélanges magnésium-argent sont donc plus couramment utilisés (le magnésium seul ayant tendance à se dégrader rapidement, il est recouvert d'une couche d'argent, l'alliage ainsi formé ayant un travail d'extraction de l'ordre de $W_f=3.7\text{eV}$), présentant des niveaux de Fermi plus proches de la bande de conduction des matériaux électroluminescents employés^[5,6]. Bien que possédant un fort travail d'extraction (4.2eV), l'aluminium déposé sur une couche de fluorure de lithium (LiF) (ceci afin d'obtenir une valeur du travail d'extraction plus faible) permet d'obtenir de bons résultats et est très utilisé, ce qui laisse à penser que des mécanismes autre que l'injection thermoionique (injection d'électrons due à une augmentation de chaleur) interviennent, comme par exemple l'injection par effet tunnel.

^[1] F. Gutmann, L. E. Lyons, dans *Organic semiconductors*, Wiley, New-York, **1967**

^[2] T. Osada, Th. Kugler, P. Bröms, W. R. Salancek, Polymer-based light-emitting devices: investigations on the role of the indium-tin oxide (ITO) electrode, *Synth. Met.*, **1998**, 96, 77

^[3] C. C. Wu, C. I. Wu, J. C. Sturm, A. Kahn, Surface modification of indium tin oxide by plasma treatment: An effective method to improve the efficiency, brightness, and reliability of organic light emitting devices, *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, 70, 1348

^[4] T. Nagamoto, Y. Maruta, O. Otomo, Electrical and optical properties of vacuum-evaporated indium-tin oxide films with high electron mobility, *Thin Solid Films*, **1990**, 192, 17

^[5] C. W. Tang, S. A. Vanslyke, Organic electroluminescent diodes, *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, 61, 913

^[6] J. C. Carter, I. Grizzly, S. K. Heeks, D. J. Lacey, S. G. Latham, P. G. May, O. Ruiz de los Panos, K. Piechler, C. R. Towns, H. H. Wittmann, Operating stability of light-emitting polymer diodes based on poly(p-phenylene vinylene), *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 71, 34

Les électrodes métalliques sont déposées sous vide par condensation en phase vapeur : le métal est placé dans un creuset mis sous tension et chauffé par effet Joule. Lorsque la température de fusion du métal est atteinte, ce dernier fond puis se vaporise sur le substrat déposé au dessus du creuset. L'épaisseur de l'électrode est déterminée à l'aide d'une balance à quartz, la fréquence de vibration de ce dernier étant fonction de l'épaisseur ainsi que de la densité du métal déposé.

En ce qui concerne les matériaux électroluminescents, on peut distinguer deux grandes classes :

- les polymères conjugués tels que le PPV (poly (p-phénylène vinylène)) et ses dérivés^[7].
- les petites molécules conjuguées, souvent des complexes organo-métalliques tels que l'Alq₃ (tris-(8-hydroxyquinoline) aluminium)^[5].

L'utilisation de petites molécules ou bien de polymères conjugués va conduire à utiliser des techniques de fabrication différentes (voie « sèche » et voie « humide ») afin de réaliser des diodes. En effet, les petites molécules sont déposées par évaporation sous vide (voie « sèche ») alors que les couches organiques réalisées à partir de polymères conjugués sont déposées par centrifugation (technique de « spin-coating », « voie « humide »).

L'avantage de la technique d'évaporation de petites molécules est qu'elle permet d'obtenir des couches très planes dont les épaisseurs peuvent être contrôlées de façon très précise. De plus, l'orientation des molécules à l'intérieur de ces couches est relativement ordonnée ce qui augmente la mobilité des charges.

En ce qui concerne la technique de dépôt par centrifugation, l'épaisseur des couches organiques obtenue n'est pas contrôlable de manière aussi précise que dans le cas de l'évaporation sous vide et de plus, les molécules sont moins organisées dans la couche, ce qui affecte la mobilité des charges. En revanche, en comparaison de la technique d'évaporation, les avantages de cette méthode sont de permettre un dépôt sur de grandes surfaces ainsi que d'être plus facile et rapide d'utilisation.

De plus, les progrès réalisés en ingénierie moléculaire permettent l'utilisation d'une grande diversité de polymères conjugués ainsi que le contrôle précis de leurs propriétés électroniques et optiques.

Selon les matériaux utilisés, on peut envisager deux types de structures :

Diodes avec empilement de couches organiques

Un avantage de l'utilisation de petites molécules est de pouvoir réaliser par évaporation des empilements de couches et ainsi séparer les fonctions d'injection, de transport et de recombinaison radiative des trous et d'électrons de l'électroluminescence. En effet, l'utilisation d'une couche assurant le transport d'électrons et d'une autre assurant le transport de trous permet de bloquer les charges de signes différents à l'interface entre les deux couches jusqu'à ce qu'elles se recombinent (la recombinaison se produit dans le matériau de plus faible gap d'énergie).

^[7] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackey; R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, Light-emitting diodes based on conjugated polymers, *Nature*, **1990**, 347, 539

Cette technique de superposition successives de matériaux organiques par évaporation permet aussi d'ajouter d'autres couches afin d'augmenter l'injection de charges entre les électrodes et les couches assurant le transport de ces dernières.

Diodes avec une seule couche organique

Il est possible d'essayer de réaliser un empilement de différentes couches organiques, mais cela pose des problèmes car il faut alors utiliser des solvants de nature différente pour éviter la dissolution des couches inférieures à chaque nouveau dépôt. Ceci conduit donc au choix d'utiliser une couche unique.

La couche est déposée par centrifugation. Bien que la cathode et l'anode permettent d'injecter efficacement les électrons et trous, ces charges peuvent traverser la couche organique sans se recombiner avec des porteurs de charge de signe opposé ce qui affecte la conversion de l'énergie électrique en énergie optique.

Ainsi, les diodes réalisées avec des polymères sont généralement constituées d'une seule couche de matériau organique tandis que les diodes réalisées avec des petites molécules possèdent elles plutôt une structure multicouche.

Actuellement, nous fabriquons au laboratoire des structures multicouches fabriquées par évaporation sous vide de petites molécules réalisées et étudiées pour des applications dans le domaine de l'affichage et plus particulièrement la réalisation d'écrans, les pixels de petite taille étant plus facilement réalisables avec cette technologie.

La première étape est l'obtention de l'anode en ITO sur un substrat de verre. On utilise dans ce cas de l'ITO commercial.

Puis, les couches organiques ainsi que la cathode sont évaporées sur l'ITO par évaporation sous vide.

Un empilement de quatre couches organiques différentes est ensuite déposé sur l'anode, comme indiqué sur la figure suivante :

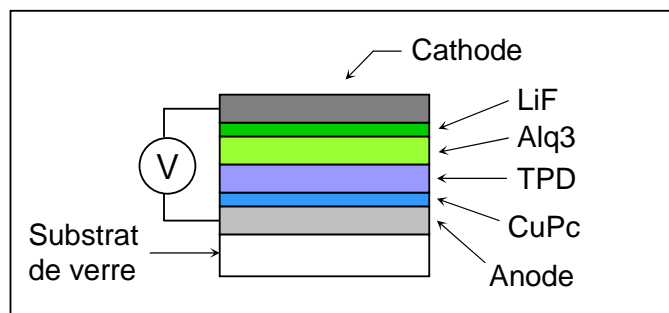


Figure V-3 : Section transverse d'une diode réalisée au laboratoire

- une couche de CuPc (phthalocyanine de cuivre) de 5nm d'épaisseur, qui sert à faciliter l'injection des trous.
- une couche de TPD (diphényl benzidine méthylphényl) de 50nm d'épaisseur, qui assure le transport des trous.
- une couche d'Alq3 qui est la couche électroluminescente et qui assure également le transport des électrons. L'épaisseur de cette couche est de 50nm.
- une couche de LiF (fluorure de lithium) de 1.2nm d'épaisseur, qui facilite l'injection des électrons.

Les différents matériaux organiques utilisés sont transparents aux longueurs d'onde d'émission de la couche électroluminescente.

Une couche d'aluminium de 200nm d'épaisseur qui sert de cathode est finalement évaporée sur la structure précédente.

Les contacts entre les électrodes et la source de tension se font par l'intermédiaire de plots chrome-or évaporés sur les bords du substrat en verre.

1.3. Notion de rendement externe

La diode constituée d'un empilement de différentes couches d'indices différents forme un guide d'onde, ce qui conduit au fait que seule une partie de la lumière émise par la couche électroluminescente est émise hors de la diode, le reste étant guidé par propagation dans cette dernière. Ainsi, le rendement externe, qui représente le rapport entre l'énergie émise hors de la diode et l'énergie totale émise par la diode (énergie perdue par propagation plus émission hors de la diode) est diminué par rapport au cas où il n'y aurait pas de guidage.

Les couches organiques possédant un indice de l'ordre de 1.7, la couche d'ITO un indice de 2, et le substrat de verre un indice de 1.5, en fonction de l'angle d'incidence de la lumière, il y aura réflexion totale à l'interface ITO-verre. Une partie de l'énergie reste donc confinée dans les différentes couches de la diode (en négligeant l'absorption de la cathode en métal, une partie de l'énergie émise est aussi réfléchi à l'interface couches organiques-cathode métallique).

L'angle de réflexion totale à l'interface ITO-verre est de $\theta_1=48.6^\circ$ et celui à l'interface verre-air est de $\theta_2=41.8^\circ$. Ceci implique qu'une partie de l'énergie est aussi guidée dans le substrat de verre.

En calculant le rapport η entre l'énergie extraite de la diode et l'énergie générée à l'intérieur de celle-ci, on montre que le rendement externe est limité à 25% du rendement interne. Des expériences réalisées au laboratoire à l'aide d'une sphère d'intégration ont permis de confirmer ce résultat et ont montré que pour les diodes réalisées au laboratoire, seulement 19% de la lumière était effectivement extraite de la structure.

1.4. Intérêt de l'insertion de la structuration dans une diode

A la vue de la faible valeur du rendement externe, il apparaît très intéressant de développer une méthode qui permettrait de diminuer la quantité de lumière perdue par guidage dans les différentes couches constituant la diode.

Ceci peut être réalisé en structurant la diode, c'est-à-dire en insérant dans la diode une structure diffractante périodique, comme par exemple un réseau.

La formule de diffraction d'un réseau est donnée ci-dessous :

$$k_d \cdot n_d \cdot \sin \theta_d = k_i \cdot n_i \cdot \sin \theta_i \pm m \frac{2\pi}{\Lambda} \quad \text{avec} \quad k_d = \frac{2\pi}{\lambda_d} \quad \text{et} \quad k_i = \frac{2\pi}{\lambda_i} \quad (1)$$

où θ_i , n_i , et λ_i sont respectivement l'angle d'incidence de la lumière sur le réseau, l'indice du milieu incident et la longueur d'onde de la lumière incidente. θ_d , n_d , et λ_d sont respectivement l'angle d'incidence de la lumière diffractée par le réseau, l'indice du milieu dans lequel est

diffraquée la lumière, et la longueur d'onde de cette dernière. Λ est le pas du réseau et m l'ordre de diffraction du faisceau diffracté par le réseau.

Cette formule indique qu'en fonction de la période du réseau, certaines longueurs d'ondes incidentes sur ce dernier pourront être diffractées. Ainsi, en insérant un réseau dans une diode électroluminescente, il est possible de diffracter en dehors de cette dernière une partie de la lumière émise initialement perdue par guidage dans les différentes couches de la structure. Bien entendu, il peut être remarqué de par la formule que le pas du réseau doit être ajusté de manière à ce que qu'il puisse diffracter les longueurs d'ondes émises par le matériau électroluminescent.

Actuellement, différentes techniques sont utilisées afin de réaliser de telles structures périodiques diffractantes. Parmi celles-ci, citons la moulure par contact^[8,9,10] : un masque comportant le motif désiré est réalisé par lithographie, en appliquant une pression sur le masque, le motif est reproduit sur le film polymère porté à une température supérieure à sa température de transition vitreuse. Puis, après refroidissement, le masque est séparé du film polymère qui apparaît alors structuré. Des réseaux unidimensionnels ou de maille carrée ont ainsi été obtenus par cette technique. Expérimentalement, l'influence de ces réseaux se traduit par une augmentation du rendement externe des diodes, ceci due à la diffraction en dehors du plan d'une partie de la lumière guidée dans les différentes couches.

L'insertion de structures de type cristaux photoniques a été plus récemment utilisée^[11] et conduit là aussi à une augmentation du rendement des diodes électroluminescentes organiques, par rapport au cas de diodes non structurées.

L'avantage des techniques de moulure est de pouvoir réaliser différentes formes de structures périodiques de différentes périodes, ceci dû aux possibilités des différentes techniques de lithographie (optique ou électronique). Cependant, plusieurs désavantages apparaissent, parmi lesquels la complexité, la difficulté et le fort coût de mise en œuvre de ces méthodes. De plus, une grande attention doit être portée lors des étapes successives de reproduction afin de ne pas endommager le film polymère lors de l'impression du masque ou bien encore lors de la phase de démoulage.

Il apparaît donc intéressant de pouvoir utiliser des méthodes de structuration de matériaux organiques qui soient faciles de mise en œuvre et ne demandant pas plusieurs étapes de mise en œuvre.

^[8] J. R. Lawrence, P. Andrew, W. L. Barnes, M. Buck, G. A. Turnbull, I. D. W. Samuel, Optical properties of a light emitting polymer directly patterned by soft lithography, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 81, 11, 1955

^[9] J. M. Lupton, B. J. Matterson, I. D. W. Samuel, M. J. Jory, W. L. Barnes, Bragg scattering from periodically microstructured light emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, 77, 21, 3340

^[10] L. S. Roman, O. Inanäs, T. Granlung, T. Nyberg, M. Svensson, M. R. Andersson, J. C. Hummelen, Trapping light in polymer photodiodes with soft embossed gratings, *Adv. Mat.*, **2000**, 12, 3, 189

^[11] Y. J. Lee, S. H. Kim, J. Huh, G. H. Kim, Y. H. Lee, S. H. Cho, Y. C. Kim, Y. R. Do, A high-extraction efficiency nanopatterned organic light emitting diode, *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, 82, 21, 3779

1.5. Diodes modulées avec un réseau 1D

La réalisation de diodes électroluminescentes organiques modulées par insertion d'un réseau unidimensionnel a été effectuée au laboratoire dans le cadre de la thèse de L. Rocha^[12].

Une structure transverse d'une diode modulée par un réseau sinusoïdal est présentée sur la figure ci-dessous :

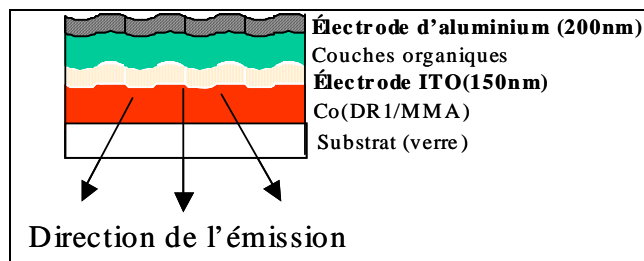


Figure V-4 : Section transverse d'une diode modulée par un réseau sinusoïdal.

Un film polymère de DR1MA/MMA est déposé par centrifugation à la surface d'une lame de verre. Un réseau est ensuite réalisé à la surface du film polymère par la méthode interférentielle décrite dans le second chapitre de ce manuscrit. L'électrode d'ITO, les différentes couches organiques ainsi que la cathode en aluminium sont ensuite déposées par évaporation. L'amplitude du réseau créé est telle que les différentes couches déposées sur le film de DR1MA/MMA sont aussi modulées sinusoïdalement, comme représenté sur la figure ci-dessus. L'émission s'opère à travers le substrat en verre.

Dans le cadre des expériences réalisées, l'amplitude des modulations du réseau était de 60nm pour une période de 410nm et l'épaisseur de l'ensemble des couches organiques entre les deux électrodes était de 100nm.

Les résultats obtenus^[1] ont permis de démontrer que pour un courant donné, la quantité d'énergie émise par une diode modulée est supérieure à celle émise par une diode non modulée. Ceci est dû à une meilleure extraction de la lumière générée à l'intérieur de la couche électroluminescente par diffraction de Bragg sur le réseau des ondes qui sont guidées dans la structure de la diode.

Le réseau permet de récupérer 10% d'énergie supplémentaire, ce résultat devant encore faire l'effort d'une optimisation.

Emission « par le dessus »

Dans le type de diodes réalisées jusqu'à présent, l'émission de lumière s'opère à travers l'électrode en ITO déposée sur le substrat de verre. Un des inconvénients de ce type de structures est qu'une partie de la lumière émise par le matériau électroluminescent est absorbée par le film polymère de DR1MA/MMA modulé avant de s'échapper par le substrat. Ceci affecte donc la quantité d'énergie pouvant être récupérée par l'utilisateur.

De plus, dans le cadre d'applications écrans, il est nécessaire de déposer des transistors à la surface du substrat (ceci dû aux courants élevés requis pour l'adressage des diodes électroluminescentes organiques en vue de la réalisation d'un écran de grande taille), ce qui va avoir pour effet d'en diminuer la transmission.

Afin de contourner ces différentes contraintes, une solution est de réaliser une émission par le dessus en réalisant la structure représentée sur la figure suivante :

^[12] L. Rocha, Microstructures électroluminescentes organiques : application à la gestion de l'émission lumineuse, Thèse de l'université Paris VI, 2002

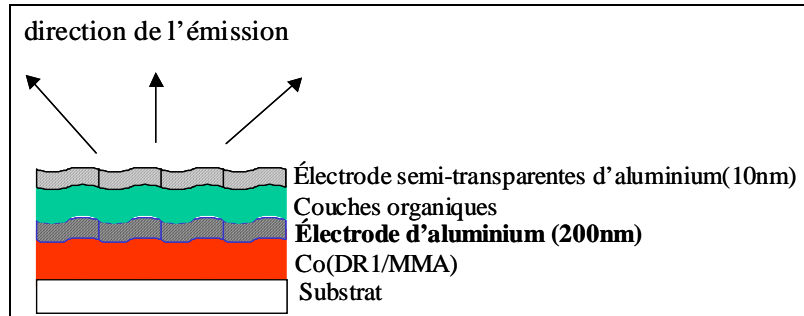


Figure V-5 : Section transverse d'une diode modulée par un réseau sinusoïdal et émettant par le « dessus ».

Dans ce cas, il n'y a plus de pertes dues à la traversée du film de DR1MA/MMA par la lumière émise et le problème de transmission lié au dépôt de transistors à la surface du substrat de verre est contourné.

Cependant, les différents essais menés au laboratoire dans le cadre de la thèse de L. Rocha ont montré que le dépôt d'une couche d'ITO sur des matériaux organiques conduisait entre autre à une dégradation de ces derniers et à l'apparition de courts-circuits. Afin de contourner ce problème, une électrode semi-transparente d'aluminium a été déposée en lieu et place de celle d'ITO, comme représenté sur la figure ci-dessus.

Cependant, il n'a pas été possible dans ce cas d'observer d'électroluminescence, ceci vraisemblablement à cause de problèmes d'injection de charges.

Un pompage optique de la structure (sans l'électrode semi-transparente d'aluminium) a néanmoins pu être effectué ce qui a permis de mettre en évidence l'effet du réseau sur l'émission de la couche organique. Ceci est illustré sur la figure suivante^[13] :

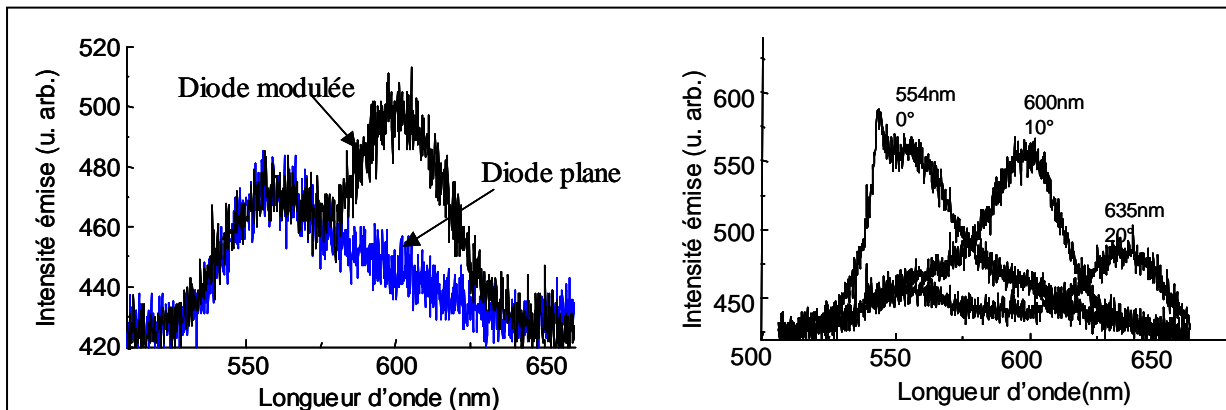


Figure V-6: Comparaison du spectre d'émission d'une diode modulée et non modulée pour une direction d'observation donnée (figure de gauche) et pour différents angles d'observations (figure de droite)^[13]. La période du réseau est de 430nm et les amplitudes de modulation de 65nm. La couche électroluminescente est dans ce cas une couche d'Alq3 dopée avec du rubrène. Les spectres sont collectés par une fibre couplée à un spectromètre.

^[13] L. Rocha, C. Fiorini-Debuisschert, C. Denis, P. Maisse, P. Raimond, B. Geffroy, J. M. Nunzi, Control of light emission properties of electroluminescent diodes by surface scattering, *Organic Nanophotonics*, NATO science series, F. Charra et al (eds.), **2003**, 405

Il peut être observé sur la figure de gauche que le spectre de la diode modulée possède une bande supplémentaire dont le maximum est centrée sur 600nm, le maximum d'émission de la diode non modulée étant quant à lui à 565nm. Cette bande supplémentaire correspond à une partie de l'énergie initialement guidée dans les couches organiques, et qui est diffractée par le réseau.

La figure de droite montre que la partie du spectre découplée n'est pas la même selon l'angle d'observation ce qui se traduit par un déplacement de la bande supplémentaire observée sur la figure de gauche.

Cet effet de diffraction du réseau se traduit donc par un changement de couleur de la lumière émise par la diode en fonction de l'angle d'observation.

Cette caractéristique est une signature de l'effet du réseau sur l'émission de la diode. L'émission de la couche organique est polychromatique et lambertienne ce qui se traduit par l'existence de différents modes guidés à différentes longueurs d'ondes se propageant dans cette même couche lumineuse. Pour certains angles d'incidences θ_i sur le réseau, un mode va être découplé dans une direction θ_d , direction qui vérifie la relation déjà énoncée précédemment (1) :

$$\frac{n_d \cdot \sin \theta_d}{\lambda_d} = \frac{n_i \cdot \sin \theta_i}{\lambda_i} \pm \frac{m}{\Lambda}$$

Le pas du réseau Λ et les différents indices n_i et n_d sont ici fixés. La longueur d'onde λ_i correspond à la longueur d'onde d'un mode initialement guidé dans la couche organique et incident sur le réseau avec un angle θ_i . Ce mode va être diffracté par le réseau dans un ordre m , avec une direction θ_d , la longueur d'onde diffractée λ_d étant égale à la longueur d'onde λ_i . C'est ce qui explique que selon l'angle d'observation une partie différente du spectre est découplée.

Cet effet se traduit à l'œil par un léger changement de couleur en fonction de l'angle d'observation. Cette caractéristique liée aux propriétés intrinsèques au réseau pose cependant le problème de la dépendance en longueur d'onde de la direction d'observation et donc le problème de la vision de couleurs différentes selon la position de l'utilisateur.

En se plaçant dans une direction perpendiculaire au plan de la diode, l'intégration du signal recueilli sur toutes les longueurs d'ondes du spectre donne une émission plus intense d'un facteur 2,4 pour la diode modulée par rapport à la diode non modulée. Ce résultat est à comparer au cas de la diode étudiée dans le paragraphe précédent où l'amélioration de l'extraction conduisait à une augmentation de 10% de l'énergie émise.

A la vue des différents résultats présentés ici, l'insertion d'un réseau dans une diode électroluminescente apparaît donc comme une solution intéressante afin d'essayer d'augmenter le rendement lumineux de diodes électroluminescentes organiques. Néanmoins, dans le cas d'un réseau à une dimension, la lumière émise par la couche organique ne peut être découplée que dans une seule direction correspondant à l'axe du réseau. Une perspective intéressante est donc d'essayer d'intégrer dans ce type de structures non plus des structures unidimensionnelles, mais des structures à deux dimensions. Cela permettrait de découpler de la lumière dans tout le plan de la diode et plus seulement dans une direction, et donc d'augmenter le rendement des diodes ainsi réalisées.

2. Diffraction et guidage dans les structures hexagonales

Lors de la création de structures hexagonales à la surface de films polymères azoïques, nous avons pu observer pendant l'irradiation que de la lumière semble ressortir par la tranche du substrat de verre. Cette observation a ensuite été confirmée en illuminant la zone structurée de façon hexagonale à l'aide d'un faisceau laser Hélium-Néon de longueur d'onde 633nm, en incidence normale sur le film polymère.

Ces différentes observations peuvent en fait être expliquées en considérant la formule des réseaux présentée précédemment :

$$k_d \cdot n_d \cdot \sin \theta_d = k_i \cdot n_i \cdot \sin \theta_i \pm m \frac{2\pi}{\Lambda}$$

Dans le cas de la formation de structures hexagonales, le faisceau laser est en incidence normale sur le film polymère ce qui fait que la formule précédente peut être ré-écrite de la manière suivante :

$$\frac{n_d \cdot \sin \theta_d}{\lambda_d} = \pm \frac{m}{\Lambda} \quad (2)$$

La longueur d'onde diffractée est identique à longueur d'onde incidente, soit par exemple 633nm, et l'indice du film polymère est de 1.7 à la longueur d'onde de 633nm.

Considérons la figure suivante représentant la marche d'un faisceau lumineux issu d'un laser Hélium-Néon en incidence normale sur le film polymère et diffracté par les structures hexagonales:

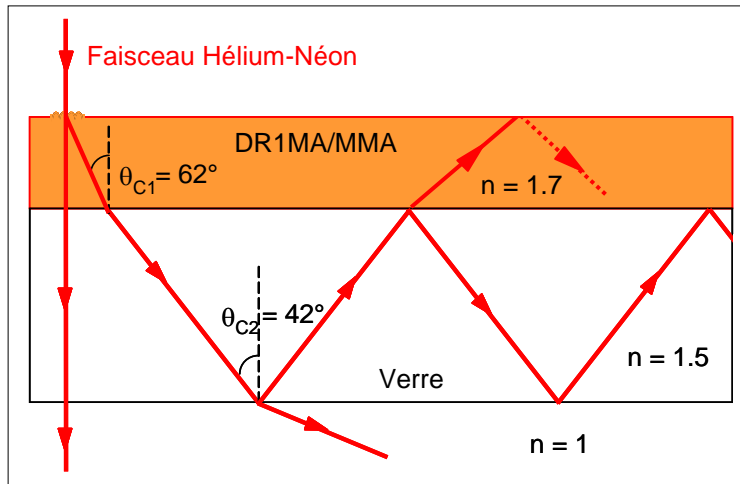


Figure V-II : Section transverse d'un échantillon constitué d'un film polymère de DR1MA/MMA déposé sur un substrat de verre et structuré de manière hexagonale. Le trajet optique dans le film polymère et le substrat de verre d'un faisceau Hélium-Néon de longueur d'onde 633nm diffracté par les structures hexagonales est schématisé. Les angles θ_{C1} et θ_{C2} représentent les angles au-delà desquels on observe une réflexion totale du faisceau incident.

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre précédent, la période des structures hexagonales « spontanément » induites dans le polymère azoïque, suite à une irradiation uniforme par un faisceau laser de longueur d'onde 514nm (longueur d'onde généralement utilisée) présente des variations lorsque des mesures sont effectuées sur différents échantillons.

Il apparaît après calcul, en appliquant la formule des réseaux ainsi que la formule de Descartes, que le faisceau Hélium-Néon de longueur d'onde 633nm va être guidé dans le substrat de verre lorsque la période des structures hexagonales est inférieure à 633nm. Pour des périodes supérieures, une partie du faisceau passe dans l'air.

Malgré la forte incertitude sur la valeur exacte des structures induites, il apparaît que pour une longueur d'onde d'irradiation λ de 514nm, la période Λ des structures est comprise entre deux valeurs de l'ordre de 495nm et 620nm (voir figure IV-23).

Ceci explique le fait que lorsque le faisceau Hélium-Néon est envoyé en incidence normale sur les structures hexagonales, on observe de la lumière sortir par les bords du substrat de verre : cela est dû au phénomène de couplage.

Le même phénomène est observé à l'aide d'un faisceau laser Hélium-Néon de longueur d'onde 544nm et est illustré sur la figure ci-dessous :

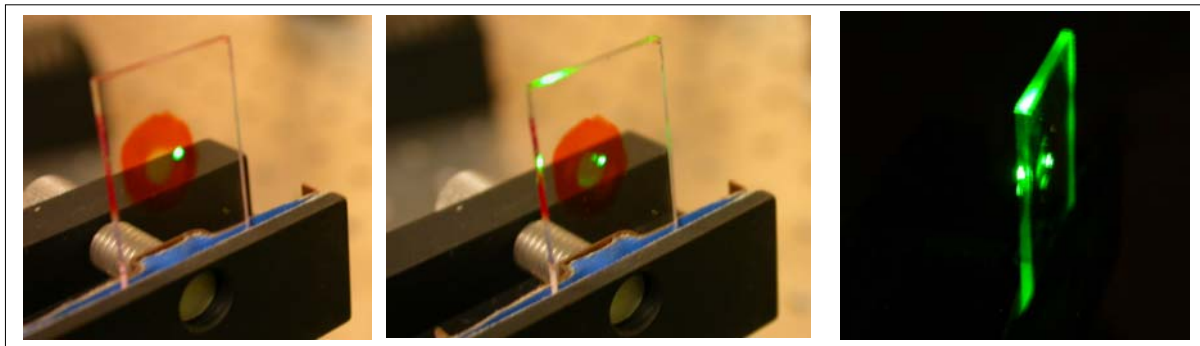


Figure V-3 : Couplage d'un faisceau laser Hélium-Néon de longueur d'onde 544nm dans le plan de la structure (film polymère plus substrat de verre). La couronne sombre représente le film polymère de DR1MA/MMA tandis que la zone blanchie au centre est due au résultat de l'irradiation du film par un faisceau laser de longueur d'onde 514nm. Le copolymère initialement déposé sur toute la surface de la lame de verre a été enlevé à l'aide d'un solvant de façon à ne laisser qu'une zone circulaire, afin de mieux rendre compte de l'effet de guidage. Les structures hexagonales sont présentes au niveau de la zone blanchie. Le temps d'irradiation pour créer les structures est de deux heures et la puissance de $1\text{W}/\text{cm}^2$. La polarisation du faisceau est linéaire. Le point vert indique l'endroit où est incident le faisceau Hélium-Néon. L'image de droite est une vue de profil de l'échantillon mettant en évidence le phénomène de couplage de la lumière incidente dans le plan de l'échantillon. Dans les trois cas, le faisceau Hélium-Néon est en incidence normale sur l'échantillon.

La photo de gauche représente un faisceau laser Hélium-Néon de longueur d'onde 544nm en incidence normale sur le film polymère, à un endroit où aucune structure n'est présente : il n'est pas possible de distinguer de diffraction dans le plan de l'échantillon.

La photo du milieu représente le même faisceau Hélium-Néon cette fois en incidence normale sur la zone où ont été créées les structures hexagonales (zone blanchie au centre du film polymère) : il est possible de remarquer que de la lumière s'échappe par les bords de l'échantillon, dû au couplage du faisceau laser incident dans le plan de l'échantillon, par le réseau de structures hexagonales.

La photo de droite représente quant à elle une vue de profil de l'échantillon lorsque le faisceau est couplé dans le plan de l'échantillon : de la lumière s'échappe par toutes les tranches de la lame de verre, comme sur la photo du milieu.

Ces observations indiquent qu'il est possible de coupler dans l'échantillon différentes longueurs d'ondes du domaine du visible et ainsi se faire propager différents modes. Pour un pas des structures donné et une longueur d'onde fixée, plusieurs angles d'incidences vont permettre le couplage de la lumière dans l'échantillon.

2.1. Couplage dans les structures hexagonales photoinduites

De par la forme hexagonale des structures créées, le faisceau laser incident peut être couplé dans l'échantillon selon plusieurs directions. Pour une longueur d'onde et un angle d'incidence donnés, le pas des structures hexagonales étant fixé, le couplage doit donc être plus ou moins fort en fonction de la période du réseau vue par le faisceau incident. En effet, une longueur d'onde donnée avec un angle d'incidence fixé ne sera couplée que pour un pas du réseau particulier.

C'est ce que nous avons vérifié en utilisant un faisceau Hélium-Néon de longueur d'onde 633nm.

Polarisation linéaire

Les structures hexagonales sont réalisées en irradiant un film polymère de DR1MA/MMA de 500nm d'épaisseur durant une heure à une intensité de $1\text{W}/\text{cm}^2$. La polarisation du faisceau d'écriture est linéaire. Cet échantillon est ensuite placé sur une platine de rotation verticale. Un faisceau laser Hélium-Néon de longueur d'onde 633nm est envoyé en incidence normale sur la zone structurée. Il est ainsi possible de faire tourner l'échantillon dans son plan et d'enregistrer, en fonction de l'angle de rotation (et donc du pas du réseau hexagonal) et pour une position fixe de la fibre optique, l'intensité de la lumière couplée dans l'échantillon et sortant en un point donné par la tranche de la lame de verre. L'enregistrement du signal est réalisé par une fibre optique reliée à un spectromètre.

Un schéma du montage expérimental est représenté sur la figure ci-dessous :

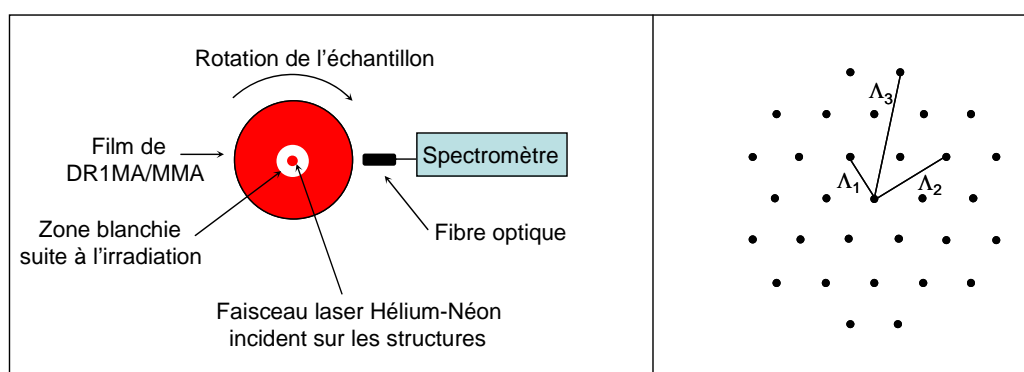


Figure V-4 : Figure de gauche : montage expérimental permettant d'enregistrer pour différents angles de rotation de l'échantillon, l'intensité couplée dans le plan de l'échantillon. Figure de droite : représentation des différents pas du réseau vus par le faisceau incident (un hexagone parfait est représenté ici et un pas supplémentaire est à ajouter dans le cas des hexagones « non allongé » observés sur le film polymère).

Comme il est indiqué sur la figure de droite, différentes périodes du réseau peuvent être considérées selon la direction selon laquelle on se place. Néanmoins, une longueur d'onde incidente fixée ne sera couplée de façon efficace dans le plan de l'échantillon que pour certaines valeurs de cette période, égale dans notre cas à Λ_1 . Λ_2 et Λ_3 sont trop grandes et ne permettent pas un couplage aussi efficace de la lumière dans le plan. Ainsi, en fonction de l'angle de rotation de l'échantillon, l'intensité de la lumière récoltée par la fibre devrait être plus ou moins intense selon la période du réseau « vue » par le faisceau laser incident. Les résultats sont présentés sur la figure ci-dessous :

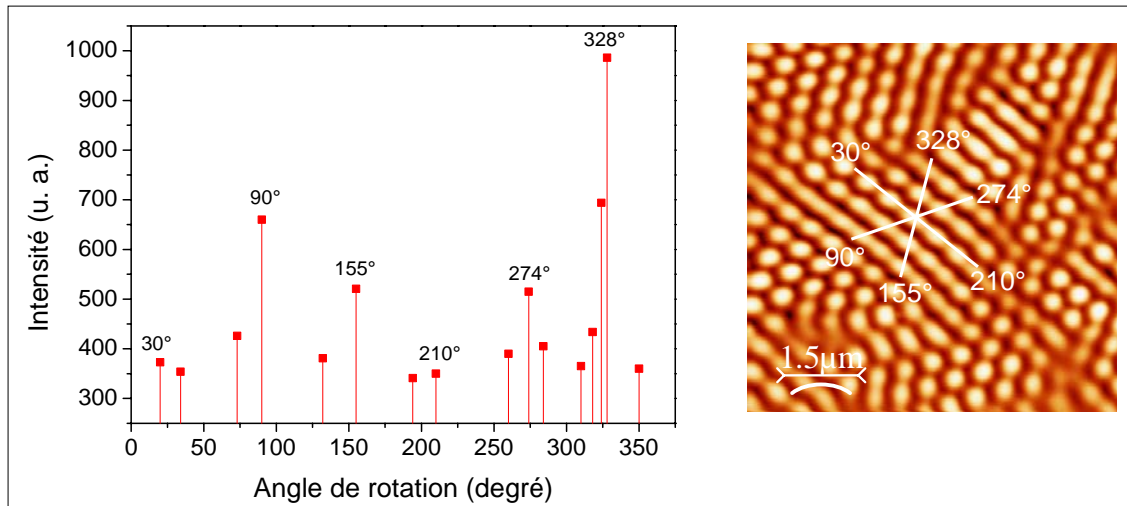


Figure V-5 : Figure de gauche : Intensité couplée dans le plan de d'échantillon en fonction de l'angle de rotation de ce dernier. Le faisceau laser en incidence normale sur l'échantillon est un faisceau de longueur d'onde 633nm issu d'un laser Hélium-Néon. Les structures hexagonales sont enregistrées avec une polarisation linéaire et imagées sur la figure de droite.

Les résultats confirment le fait que seules certaines valeurs de la période du réseau hexagonal permettent un couplage efficace dans le plan de l'échantillon : ce sont les périodes de l'ordre de la longueur d'onde incidente, c'est-à-dire celles correspondant au pas Λ_1 indiqué sur la figure V-4. Chaque sommet d'hexagone étant séparé de son voisin par un angle de 60°, les intensités les plus élevées devraient être observées à chaque rotation de 60° de l'échantillon. Or, sur la figure précédente, on peut remarquer que par deux fois, deux valeurs sont espacées de 120° et non de 60°. Ceci peut être expliqué en considérant la transformée de Fourier de telles structures hexagonales, représentée sur la figure ci-dessous :

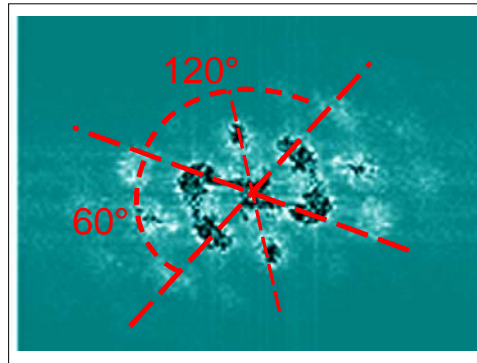


Figure V-6 : Transformée de Fourier de structures hexagonales créées par un faisceau laser polarisé linéairement. Les chiffres indiquent l'angle duquel sont séparés chaque pic sur la Transformée de Fourier.

Trois axes principaux séparés d'un angle de 60° entre eux peuvent être définis, l'un d'entre eux (l'axe vertical sur la figure) étant moins prononcé que les deux autres. Ceci indique donc que la lumière est couplée moins efficacement dans cette direction que dans les deux autres. Cela permet d'expliquer l'écart de 120° observé sur la figure V-5 entre les différentes intensités recueillies par la fibre en fonction de l'angle de rotation de l'échantillon.

Polarisation circulaire

La même expérience que précédemment a aussi été réalisée en utilisant des structures induites avec une polarisation circulaire. Le type de structure obtenu avec cette polarisation est illustré sur la figure ci-dessous, ainsi que la transformée de Fourier correspondante.

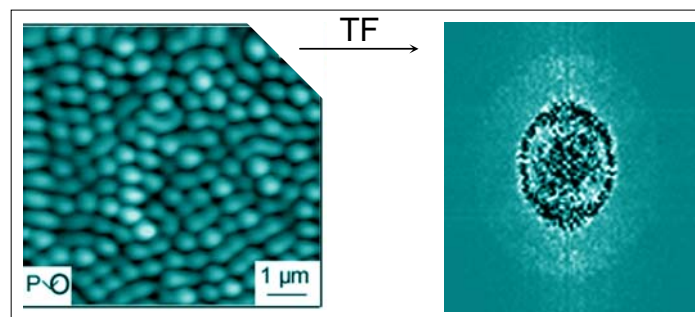


Figure V-7 : Figure de gauche : Structures obtenues après irradiation d'un film de DRIMA/MMA d'épaisseur 350nm durant cent minutes à une intensité de 300mW/cm^2 . La longueur d'onde du faisceau est de 514nm et la polarisation du faisceau circulaire. Figure de droite : Transformée de Fourier de l'image de gauche.

Comme nous l'avons vu dans le troisième chapitre de ce manuscrit, dans le cas d'une polarisation circulaire du faisceau d'écriture, il n'est pas possible de définir une orientation privilégiée des structures obtenues. Ceci est confirmé sur la transformée de Fourier où on obtient plus précisément une transformée de Fourier légèrement elliptique, ceci étant dû au fait que la polarisation donnée par la lame $\lambda/4$ n'est pas parfaitement circulaire à la longueur d'onde de 514nm, indiquant qu'un ensemble de fréquences proches les unes des autres est présent et donc que les structures obtenues ont des périodes différentes mais toutes proches les unes des autres.

La figure ci-dessous représente l'intensité de la lumière couplée dans le plan de l'échantillon en fonction de l'angle de rotation de ce dernier.

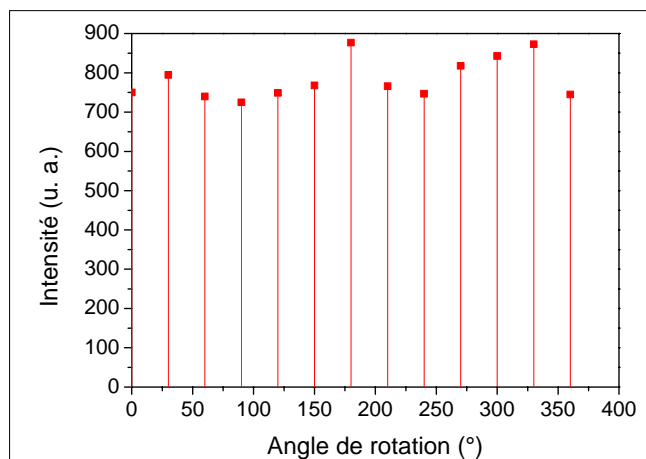


Figure V-8 : Intensité couplée dans le plan de d'échantillon en fonction de l'angle de rotation de ce dernier dans le cas de structures induites par une polarisation circulaire. Le faisceau laser en incidence normale sur l'échantillon est un faisceau de longueur d'onde 633nm issu d'un laser Hélium-Néon.

Il peut être observé ici, contrairement au cas précédent de structures créées avec une polarisation linéaire, que l'intensité de la lumière s'échappant par les bords de l'échantillon garde une valeur pratiquement constante quel que soit la valeur de l'angle de rotation (les différences de signal observées peuvent être dues aux variations d'intensité du faisceau laser Hélium-Néon, mesurées comme étant égales à 3%).

Ces résultats sont en accord avec le fait que quelle que soit la direction considérée, les structures induites par une polarisation circulaire possèdent des périodes proches les unes des autres. Ainsi, le couplage de la lumière incidente à l'intérieur de l'échantillon est réalisé avec la même efficacité quelle que soit la direction considérée.

Des résultats identiques à ceux présentés ici ont aussi été obtenus en utilisant un laser Hélium-Néon de longueur d'onde 544nm en incidence normale.

Les différents résultats obtenus en utilisant soit un faisceau de polarisation linéaire ou bien circulaire indiquent donc qu'il est possible de coupler des longueurs d'onde du domaine du visible dans le plan de l'échantillon.

Inversement, cela prouve donc qu'il est aussi possible de découpler en dehors du plan de l'échantillon de la lumière initialement guidée dans le plan du film.

En effet, d'après la formule de diffraction des réseaux, il est possible de remarquer que pour un pas du réseau fixé, une longueur d'onde et un angle d'incidence sur le réseau donnés, chaque mode se propageant dans l'échantillon va pouvoir être découplé en dehors de l'échantillon (bien entendu, cela dépend de l'angle d'incidence sur le réseau du mode se propageant) et ainsi permettre une augmentation de la lumière diffractée à l'extérieur de l'échantillon.

3. Découplage obtenu sur des OLED possédant des structures hexagonales – Cas d'une excitation photonique

3.1. Réalisation

Un film de DRIMA/MMA est déposé par centrifugation sur un substrat de verre. L'épaisseur des films polymères utilisés est de 500nm. Le film est ensuite irradié par un faisceau laser de longueur d'onde 514nm durant une heure à une intensité de $1\text{W}/\text{cm}^2$ afin de photoinduire de structures hexagonales à la surface de ce dernier. L'amplitude des structures obtenues est de l'ordre de soixante nanomètres. Différentes polarisations sont utilisées : linéaire ou circulaire. Une couche d'aluminium d'épaisseur 60nm est ensuite déposée par évaporation sur le film polymère structuré. Puis, une couche d'épaisseur 100nm d'un matériau organique électroluminescent : l'Alq3, dopé avec un colorant : du rubrène, est déposée par co-évaporation sur la couche d'aluminium. Le spectre d'émission de l'Alq3 présentant un maximum pour une longueur d'onde de 520nm, nous le dopons avec du rubrène qui lui présente un spectre d'émission plus décalé vers le rouge. Le spectre de la couche électroluminescente dopée est donc plus décalé vers le rouge et doit donc permettre, compte tenu des périodes des structures induites, une plus grande efficacité de diffraction du réseau. Les amplitudes de modulation des structures après dépôt des différentes couches sont de l'ordre de 50nm ce qui permet encore une efficacité de diffraction importante. Cette structure tri-couche permet de se rapprocher d'une structure permettant une émission « par le dessus ».

Dispositif expérimental

Les dépôts des différentes couches de matériaux conduisant à l'obtention d'une diode électroluminescente organique font que cette dernière n'est pas facile à réaliser. Nous avons donc commencé par tester l'influence des structures hexagonales en considérant une excitation optique, ce qui permet notamment de s'affranchir du dépôt de la contre-électrode.

Le spectre d'absorption de l'Alq3 étant dans le domaine de l'ultra-violet, l'échantillon est éclairé à l'aide d'une lampe UV de longueur d'onde 365nm.

La lumière diffractée par les structures hexagonales est ensuite recueillie par une fibre optique reliée à un spectromètre.

Un schéma du montage expérimental est représenté sur la figure ci-dessous :

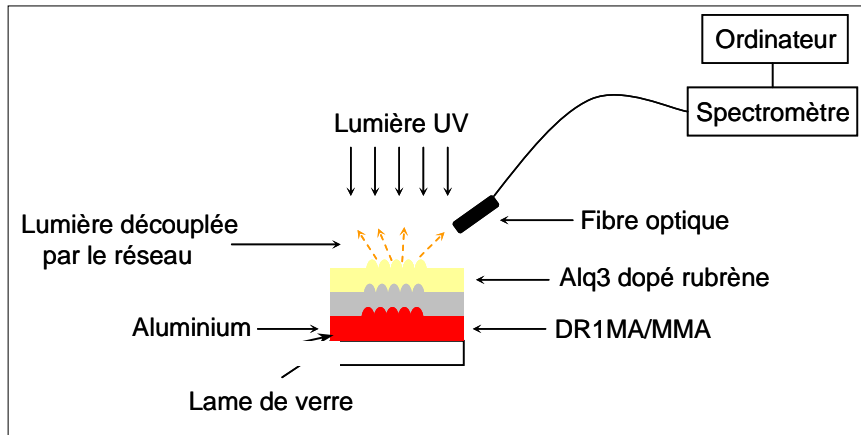


Figure V-9 : Montage expérimental permettant d'enregistrer le découplage par le réseau de la lumière guidée dans la couche électroluminescente.

Grâce à plusieurs platines de rotation, il est possible de faire tourner l'échantillon autour d'un axe vertical ou bien horizontal, comme représenté sur la figure ci-dessous :

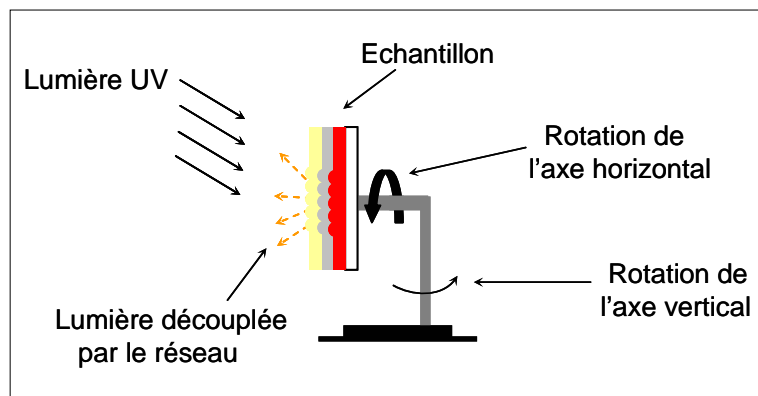


Figure V-10 : Illustration des différentes rotations possible de l'échantillon.

3.2. Résultats expérimentaux

Polarisation linéaire

Les structures à la surface du film polymère sont créées à l'aide d'un faisceau laser polarisé linéairement. L'échantillon constitué des différentes couches est illuminé par la lampe UV.

Afin d'observer l'effet de la structuration hexagonale sur l'émission de la couche organique, nous avons comparé l'émission de la couche correspondant à une zone modulée par les structures à l'émission de la couche hors zone modulée par les structures. La direction d'observation est de 10° par rapport à la normale au plan de l'échantillon (10° représente l'angle entre la normale au plan de l'échantillon et la direction dans laquelle est positionnée la diode collectant la lumière).

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure ci-dessous :

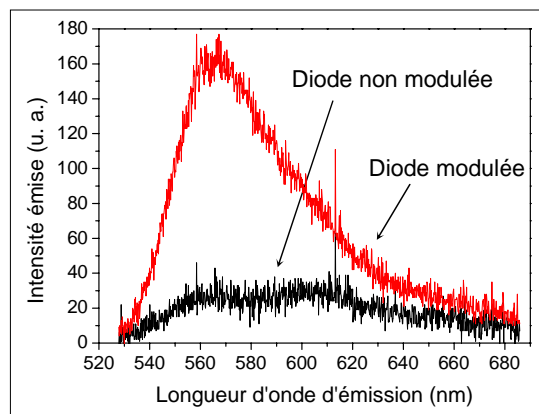


Figure V-11 : Modification du spectre d'émission de la diode par structuration de la surface de l'échantillon pour une direction d'observation de 10° . La période Λ des structures est de l'ordre de 600nm, les amplitudes de modulation de 50nm. La couche électroluminescente est une couche d'Alq3 dopé rubrène (2%). Les spectres sont obtenus par pompage optique de la diode.

Il peut être observé sur la figure que le spectre d'émission correspondant à la zone modulée par les structures hexagonales est beaucoup plus intense que celui correspondant à la zone non modulée. L'énergie initialement guidée dans la couche organique est diffractée par les structures comme expliqué précédemment.

L'intégration du signal sur toutes les longueurs d'ondes collectées indique une émission plus intense d'un facteur 3,4 dans le cas d'une diode structurée par rapport à la diode non structurée, donc globalement plus que dans le cas d'un réseau à une dimension où le facteur était égal à 2,4.

Rotation de l'échantillon autour d'un axe vertical :

La même expérience a été réalisée en faisant cette fois tourner l'échantillon autour de l'axe vertical. La figure ci-dessous indique les résultats obtenus :

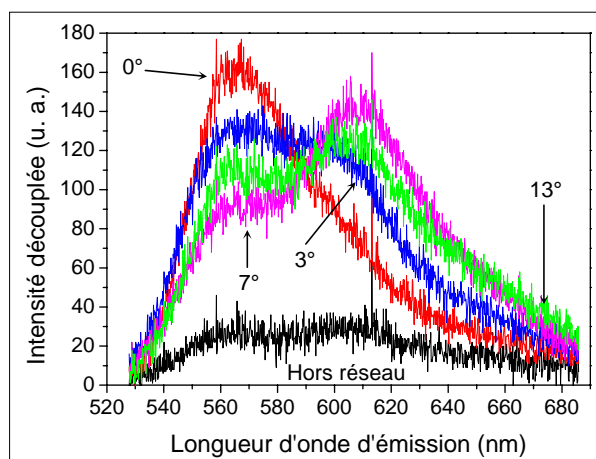


Figure V-12 : Modification du spectre d'émission de la diode par structuration de la surface de l'échantillon pour différents angles d'observation. La période Λ des structures inscrites avec une polarisation linéaire du faisceau laser est de l'ordre de 600nm, les amplitudes de modulation de 50nm. La couche électroluminescente est une couche d'Alq3 dopé rubrène (2%). Les spectres sont obtenus par pompage optique de la diode.

Dans ce cas, il peut être observé que la partie du spectre découplée n'est pas la même selon l'angle d'observation. En effet, plusieurs modes sont guidés dans la couche organique, chacun ayant une longueur d'onde différente. L'interaction entre le réseau et un mode de propagation va donc conduire à la diffraction de ce dernier en dehors de l'échantillon. Les différents modes sont découplés dans des directions différentes du fait que chacun d'entre eux possède une longueur d'onde différente.

Ceci se traduit expérimentalement par un déplacement du maximum du spectre d'émission et se manifeste visuellement par un changement de couleur de la lumière émise en fonction de l'angle d'observation.

Rotation de l'échantillon autour d'un axe horizontal :

Une rotation de l'échantillon autour de son axe horizontal a aussi été réalisée et les résultats sont présentés sur la figure ci-dessous :

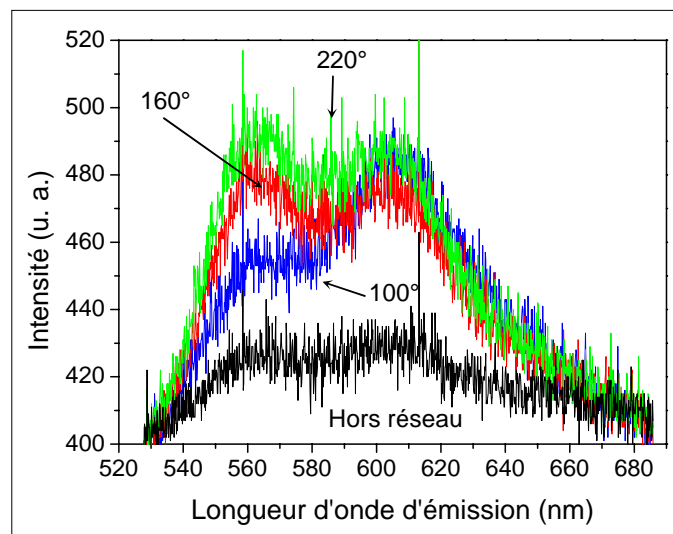


Figure V-13 : Spectres d'émission de la diode ayant une surface structurée. L'angle d'observation est fixe et égal à 10°. La période Λ des structures inscrites avec une polarisation linéaire du faisceau laser est de l'ordre de 600nm, les amplitudes de modulation de 50nm. La couche électroluminescente est une couche d'Alq3 dopé rubrène (2%). Les spectres sont obtenus par pompage optique de la diode.

En dehors du spectre correspondant à une émission hors de la zone structurée, chaque spectre correspond à l'émission de la diode selon un des axes du réseau. Deux des trois spectres présentent la même structure spectrale et correspondent à deux axes du réseau hexagonal de périodes équivalentes. La différence observée sur le troisième spectre peut être expliquée en considérant qu'il correspond à l'émission selon le troisième axe du réseau dont la période est légèrement différente des deux autres. En effet, les structures sont des hexagones allongés et non de « parfaits » hexagones, une période étant donc légèrement plus grande que les deux autres. Les périodes étant différentes, une partie différente de l'énergie est découplée.

Ces résultats correspondent aux premiers essais afin de tester l'influence de la structuration hexagonale sur l'émission de diodes, et nous n'avons pas pu observer comme dans le cas des expériences réalisées avec un laser Hélium-Néon, une diminution de l'intensité des spectres lorsqu'on se situe entre deux axes du réseau hexagonal.

Polarisation circulaire

Dans le cas présent, les structures sont photo-inscrites à la surface du film polymère en utilisant une polarisation circulaire du faisceau laser.

Rotation de l'échantillon autour d'un axe vertical :

L'échantillon tourne autour de l'axe vertical. La figure ci-dessous indique les résultats obtenus :

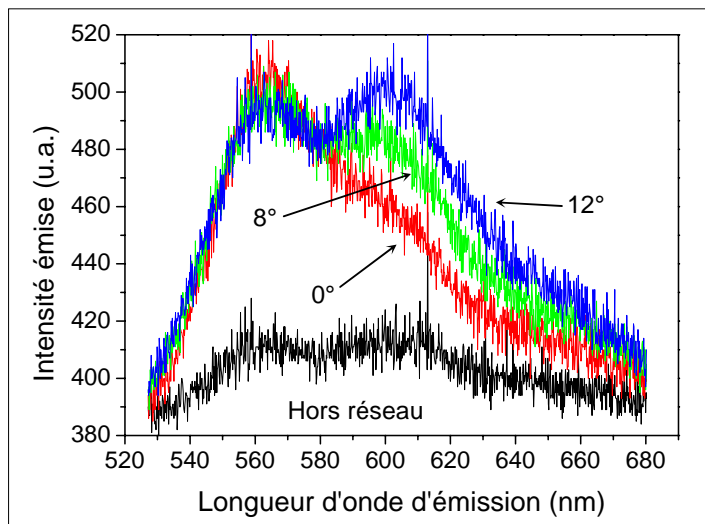


Figure V-14 : Modification du spectre d'émission de la diode par structuration de la surface de l'échantillon pour différents angles d'observation. La période Λ des structures inscrites avec une polarisation circulaire du faisceau laser est de l'ordre de 600nm, les amplitudes de modulation de 50nm. La couche électroluminescente est une couche d'Alq3 dopé rubrène (2%). Les spectres sont obtenus par pompage optique de la diode.

Comme dans le cas de structures inscrites avec une polarisation linéaire du faisceau d'écriture, le spectre d'émission correspondant à la zone modulée par les structures hexagonales est beaucoup plus intense que celui correspondant à la zone non modulée (spectre le moins intense sur la figure).

Pour les mêmes raisons que celles expliquées dans le paragraphe précédent, la partie du spectre découplée par les structures n'est pas la même selon l'angle d'observation.

Rotation de l'échantillon autour d'un axe horizontal :

Une rotation de l'échantillon autour de son axe horizontal a aussi été réalisée et les résultats sont présentés sur la figure ci-dessous :

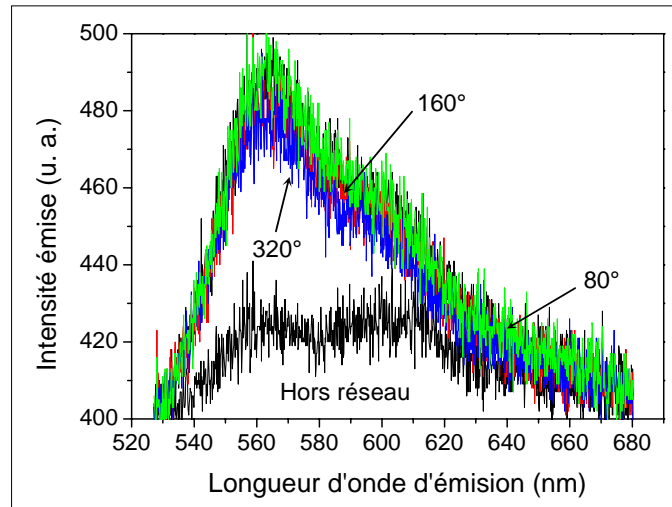


Figure V-15 : Spectres d'émission de la diode ayant une surface structurée. L'angle d'observation est fixe et égal à 10° . La période Λ des structures inscrites avec une polarisation circulaire du faisceau laser est de l'ordre de 600nm , les amplitudes de modulation de 50nm . La couche électroluminescente est une couche d'Alq3 dopé rubrène (2%). Les spectres sont obtenus par pompage optique de la diode.

Quel que soit l'angle dont on tourne la diode, l'intensité émise a une valeur constante et les maximums des spectres d'émission ne sont pas décalés les uns par rapport aux autres. Ceci provient du fait que les périodes des structures induites dans le cas d'une polarisation circulaire sont quasiment équivalentes quelle que soit la direction considérée.

Chaque mode de propagation est donc découplé de la même façon, c'est-à-dire avec la même intensité et dans la même direction.

4. Conclusion

Les premières expériences réalisées afin d'étudier l'influence de l'insertion des structures hexagonales photo-induites dans des structures de type diodes ont donc permis de démontrer qu'il est possible par cette méthode d'augmenter le rendement externe de ce type de dispositif. Ceci est dû au réseau hexagonal qui permet d'extraire par diffraction une partie de l'énergie initialement guidée dans les différentes couches de la diode.

Les premiers résultats présentés dans le cas d'une excitation photonique apparaissent donc encourageant et permettent de mettre en évidence l'intérêt de l'insertion des structures hexagonales dans ce type de dispositifs, notamment celui de pouvoir découpler plus de lumière que dans le cas de l'utilisation d'un réseau à une dimension.

Cela permet d'espérer, dans une seconde étape, en optimisant notamment les épaisseurs des différentes couches composant la structure, obtenir une augmentation plus importante de l'émission de diodes électroluminescentes organiques excitées électriquement.

Bibliographie du chapitre V

- [¹] F. Gutmann, L. E. Lyons, dans *Organic semiconductors*, Wiley, New-York, **1967**
- [²] T. Osada, Th. Kugler, P. Bröms, W. R. Salancek, Polymer-based light-emitting devices: investigations on the role of the indium-tin oxide (ITO) electrode, *Synth. Met.*, **1998**, 96, 77
- [³] C. C. Wu, C. I. Wu, J. C. Sturm, A. Kahn, Surface modification of indium tin oxide by plasma treatment: An effective method to improve the efficiency, brightness, and reliability of organic light emitting devices, *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, 70, 1348
- [⁴] T. Nagamoto, Y. Maruta, O. Otomo, Electrical and optical properties of vacuum-evaporated indium-tin oxide films with high electron mobility, *Thin Solid Films*, **1990**, 192, 17
- [⁵] C. W. Tang, S. A. Vanslyke, Organic electroluminescent diodes, *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, 61, 913
- [⁶] J. C. Carter, I. Grizzly, S. K. Heeks, D. J. Lacey, S. G. Latham, P. G. May, O. Ruiz de los Panos, K. Piechlier, C. R. Towns, H. H. Wittmann, Operating stability of light-emitting polymer diodes based on poly(p-phenylene vinylene), *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 71, 34
- [⁷] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackey; R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, Light-emitting diodes based on conjugated polymers, *Nature*, **1990**, 347, 539
- [⁸] J. R. Lawrence, P. Andrew, W. L. Barnes, M. Buck, G. A. Turnbull, I. D. W. Samuel, Optical properties of a light emitting polymer directly patterned by soft lithography, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 81, 11, 1955
- [⁹] J. M. Lupton, B. J. Matterson, I. D. W. Samuel, M. J. Jory, W. L. Barnes, Bragg scattering from periodically microstructured light emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, 77, 21, 3340
- [¹⁰] L. S. Roman, O. Inganäs, T. Granlung, T. Nyberg, M. Svensson, M. R. Andersson, J. C. Hummelen, Trapping light in polymer photodiodes with soft embossed gratings, *Adv. Mat.*, **2000**, 12, 3, 189
- [¹¹] Y. J. Lee, S. H. Kim, J. Huh, G. H. Kim, Y. H. Lee, S. H. Cho, Y. C. Kim, Y. R. Do, A high-extraction efficiency nanopatterned organic light emitting diode, *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, 82, 21, 3779
- [¹²] L. Rocha, Microstructures électroluminescentes organiques : application à la gestion de l'émission lumineuse, Thèse de l'université Paris VI, 2002
- [¹³] L. Rocha, C. Fiorini-Debuisschert, C. Denis, P. Maise, P. Raimond, B. Geffroy, J. M. Nunzi, Control of light emission properties of electroluminescent diodes by surface scattering, *Organic Nanophotonics*, NATO science series, F. Charra et al (eds.), **2003**, 405

Conclusions générales
et perspectives

Il y a maintenant une dizaine d'années, il était découvert qu'il est possible de structurer à l'aide de moyens tout optique des films polymères azoïques et ainsi induire des réseaux à leur surface. Depuis cette découverte, de nombreux groupes de recherches ont étudié tant expérimentalement que théoriquement ce phénomène et il est désormais admis que cette structuration est due aux propriétés photochimiques des molécules azoïques utilisées et provient plus particulièrement de leur possibilité de s'isomériser suite à l'absorption de photons.

En étudiant la formation de ces réseaux de surface, il a été découvert au laboratoire que sous certaines conditions expérimentales, des structures pouvaient apparaître entre les franges des réseaux induits, et ce de façon reproductible.

C'est suite à cette observation qu'a commencé le travail réalisé durant cette thèse et qui a consisté en l'étude de ce nouveau processus de structuration hexagonal photoinduit et spontané de la surface de films polymères azoïques.

En effet, nous avons démontré que suite à l'irradiation en incidence normale d'un film polymère azoïque par un faisceau laser uniforme polarisé de longueur d'onde comprise dans la bande d'absorption de la molécule azoïque utilisée, des plots de matières s'organisant sous forme d'hexagones se forment à la surface de ce dernier. La période de ces structures est de l'ordre de la longueur d'onde d'irradiation et leurs amplitudes de modulation peut atteindre quelques 70nm.

L'étude de l'influence de différents paramètres expérimentaux a tout d'abord été réalisée et il a pu être démontré que les hexagones créés sont orientés selon la direction de polarisation linéaire utilisée, une polarisation circulaire ne permettant pas de définir une orientation privilégiée. La dynamique de croissance de ces structures photoinduites comprend une première phase de croissance suivie d'une seconde phase de saturation. De plus, la dynamique se révèle être dépendante de l'intensité et du temps d'irradiation ainsi que de l'énergie absorbée par le film polymère durant l'insolation : il a notamment pu être mis en évidence que deux régimes de croissance différents existaient de part et d'autre d'une intensité d'irradiation de 300mW/cm².

Un blanchiment du film polymère étant observable suite à son irradiation, nous avons aussi étudié la réversibilité de ce processus de structuration : que ce soit optiquement ou bien encore thermiquement, le phénomène de structuration hexagonal apparaît comme étant non totalement réversible.

Dans le but de pouvoir déterminer l'origine de ce nouveau processus de structuration, nous avons comparé les premiers résultats obtenus à différents modèles déjà proposés dans la littérature et conduisant à la formation de structures périodiques.

Une étude plus approfondie de l'influence de la température sur la formation des structures a ainsi permis de rejeter une origine purement thermique comme celle pouvant conduire dans des fluides à des instabilités de type Rayleigh-Bénard ou Bénard-Marangoni et par suite à l'apparition d'hexagones ou de rouleaux à la surface du liquide.

La formation de structures périodiques peut aussi être observée à la surface de films polymères suite à l'interférence entre le faisceau laser incident et une onde de surface ayant pour origine la diffusion de l'onde incidente par la rugosité de l'échantillon, supposée non nulle. Afin de voir si le phénomène physique responsable de la structuration périodique de surface induite par laser ne pouvait pas aussi être à l'origine de nos observations, nous avons testé l'influence de l'angle d'incidence du faisceau laser dans notre cas de structuration hexagonale. Le fait que le type de structures dépende de l'angle d'incidence entre le faisceau et l'échantillon (dans le cas du modèle LIPSS, aucune structure de forme hexagonale ne peut

être observée et seules des franges apparaissent) nous a dans ce cas aussi conduit à rejeter ce modèle comme pouvant expliquer la formation de structures hexagonales.

Les recherches bibliographiques effectuées nous ont permis d'observer que la formation d'hexagones ne se limitait pas aux instabilités hydrodynamiques dans les fluides et la structuration périodique de surface induite par laser, mais pouvait aussi être observée dans des systèmes optiques non-linéaires dits à effet feedback.

Les structures hexagonales se développant principalement lorsque le faisceau laser est en incidence normale sur le film polymère, l'étude de la validité d'un phénomène de feedback optique dans le processus de structuration photoinduit a été menée, et plus particulièrement l'influence d'interférences provenant de la face arrière de l'échantillon.

Nous avons tout d'abord mis en évidence, en effectuant des irradiations à différentes longueurs d'ondes, que l'efficacité maximale du processus de structuration n'est pas obtenue pour une irradiation du film polymère par une longueur d'onde correspondant à son maximum d'absorption et que les amplitudes de modulation mesurées sont d'autant plus importantes que la longueur d'onde d'irradiation est élevée. Ce phénomène est expliqué en tenant compte des différences d'absorption entre les spectres des formes Trans et Cis de la molécule azoïque et en faisant l'hypothèse de l'existence d'une transparence photo-induite transitoire permettant d'aboutir à une plus grande quantité d'énergie réfléchi par la face arrière de l'échantillon, le faisceau réfléchi pouvant ensuite venir ré-interférer avec le faisceau laser incident à la surface du film polymère.

Afin de compléter les expériences précédentes et notamment afin de mieux évaluer l'importance de l'absorption du film sur le phénomène d'autostructuration, nous avons étudié l'influence de l'épaisseur des films polymères sur la dynamique de croissance des structures. De façon surprenante, ces études ont mis en évidence que les amplitudes de modulation obtenues sur des films de 350nm d'épaisseur étaient équivalentes à celles observées sur des films aussi épais que 32 μ m. Il apparaissait dès lors peu probable qu'un effet de feedback optique dû à une réflexion du faisceau sur la face arrière de l'échantillon puisse être à l'origine de processus de structuration hexagonale.

Les échantillons étant blanchis après irradiation, une augmentation de la transmission se produit au cours de l'insolation. Nous avons donc étudié de façon plus précise la variation de densité optique au cours de l'irradiation ainsi que l'évolution de la double liaison $N=N$ responsable de l'isomérisation, ceci afin de déterminer l'influence de ce blanchiment observé sur un possible effet feedback ainsi que sur la formation des structures dans son ensemble. Ces études ont permis de mettre en évidence le fait que l'origine de la saturation des amplitudes de modulation n'est pas un phénomène purement chimique et que le processus de structuration n'est pas limité par la rupture des doubles liaisons $N=N$, la phase de saturation étant atteinte alors qu'environ 80% des chromophores peuvent encore s'isomériser et donc engendrer un transport de matière.

En regardant la diffraction d'une lumière blanche par les structures hexagonales, nous nous sommes aperçu qu'en plus de la zone centrale blanchie suite à l'irradiation, quatre autres satellites blanchis pouvaient être observés à la surface du film polymère azoïque, situés autour et à égale distance de cette zone centrale blanchie. Les différentes études menées nous ont ensuite permis de déterminer l'origine de ces satellites comme provenant de l'interférence entre le faisceau laser incident et ce même faisceau initialement diffracté par les structures

hexagonales et ensuite réfléchi par la face arrière de la lame de verre. Bien que démontrant qu'un faisceau réfléchi par la face arrière de l'échantillon peut interférer avec le faisceau incident et créer des structures à la surface du film polymère, ces observations ne nous ont pas permis de déterminer l'influence du faisceau réfléchi sur le processus de structuration hexagonal lui-même.

Afin de déterminer de façon plus précise le rôle de cet effet feedback, nous avons étudié l'influence du coefficient de réflexion de la face arrière du substrat sur la dynamique de croissance des structures, ceci en déposant une couche d'aluminium sur la face arrière de la lame de verre.

Nous avons ainsi pu observer que pour des intensités d'irradiation de 200mW/cm^2 et 100mW/cm^2 , l'augmentation de puissance du faisceau due à la réflexion par la face arrière de l'échantillon n'est pas assez significative pour expliquer les écarts observés dans les amplitudes de modulation (augmentation pouvant atteindre un facteur trois). Ceci nous a amené à conclure qu'une autre influence que l'augmentation d'énergie réfléchie due à la réflexion par la face arrière de l'échantillon doit être prise en compte afin d'expliquer le processus de structuration hexagonal.

Afin d'essayer de définitivement mettre en évidence un effet de feedback optique, nous avons étudié l'influence de la variation du taux de réflexion de la face arrière du substrat, en s'affranchissant grâce à un système de prismes, de la réflexion du faisceau incident sur cette face arrière. Les résultats que nous avons pu obtenir ont montré que les amplitudes de modulation sont plus élevées lorsque la réflexion sur la face arrière du substrat existe. Néanmoins, même lorsque ce faisceau réfléchi n'existe pas, il est possible d'observer des structures de forme hexagonales à la surface du film polymère.

Ainsi, un autre phénomène physique que le feedback optique dû à la réflexion par la face arrière de l'échantillon semble être à l'origine de ce processus de structuration hexagonal photoinduit spontané de la surface de films polymères azoïques.

Néanmoins, même si les puissances des faisceaux réfléchis sont très faibles, la réflexion à l'interface polymère-verre (dont il est expérimentalement difficile de s'affranchir) existe toujours et ne peut être considérée de façon certaine sans influence sur le processus de structuration étudié.

L'étude de la cohérence de la lumière excitatrice a finalement été menée en détail, notamment en comparant les résultats d'irradiations avec une lumière blanche polarisée issue d'une lampe halogène à ceux obtenus dans le cas d'insolations avec la raie à 546nm d'une lampe à vapeur de mercure. Il semble ainsi que s'il existe un effet de feedback optique, dans ce cas, il ne peut provenir que d'un retour du faisceau incident dû à sa réflexion sur l'interface polymère-verre.

Le dernier chapitre de ce manuscrit a finalement été consacré à l'insertion de ces structures hexagonales photoinduites dans des dispositifs photoluminescents de type diodes afin de pouvoir contrôler leur émission lumineuse. Nous avons notamment mis en évidence que par des propriétés de diffraction, il était possible de découpler des modes initialement guidés dans les différentes couches de l'échantillon en dehors de ce dernier et ainsi augmenter l'émission lumineuse de ces dispositifs. Prometteurs, ces premiers résultats laissent espérer pouvoir obtenir une augmentation similaire de l'émission dans le cas de diodes électroluminescentes organiques pompées non plus optiquement mais électriquement.

Les différents résultats présentés au cours de ce travail de thèse mettent donc en évidence la difficulté d'interprétation du processus de structuration hexagonal photoinduit : il n'est pas

exclu qu'un phénomène de feedback optique soit à l'origine du processus de structuration, mais dans l'état actuel des différentes expériences ayant pu être menées, un phénomène nouveau et original de structuration propre aux polymères azoïques ne peut être écarté afin d'expliquer totalement les différents résultats obtenus. En effet, il pourrait être imaginé que les molécules azoïques s'auto-organisent elles mêmes afin de créer une structure diffractive permettant de leur fournir des zones de « repos » ou bien encore « creux de lumière », ou elles ne seraient plus excitées et donc piégées. La structure créée dans le cas présent serait donc une structure de type hexagonale ayant pour but de diffracter une partie de la lumière incidente sur l'échantillon.

Finalement, même si l'origine exacte de ce nouveau et original processus de structuration hexagonal de la surface de films polymères azoïques n'a pu être complètement déterminée, les nombreux résultats obtenus ont permis d'identifier les principaux points posant encore problème et restant à résoudre. Il apparaît donc très intéressant actuellement de pouvoir avancer vers un contrôle total de ce processus de structuration. En effet, notamment de part sa facilité de mise en œuvre, il permet d'espérer pouvoir ouvrir de nouvelles voies vers de nouvelles méthodes de nanostructuration tout optique de polymères azoïques.

Annexe
L'effet Talbot

L'effet Talbot a été découvert par H. F. Talbot dans les années 1830^[1]. Cet effet, dû à la diffraction, est observé lorsque sous des conditions appropriées, un faisceau de lumière est réfléchi ou transmis à travers un motif périodique de période Λ ^[2,3].

Il implique que chaque modulation spatiale de période Λ d'une onde plane est reproduite après une distance équivalente à la longueur de Talbot et définie par : $Z_T = \frac{2\Lambda^2}{\lambda}$ où λ est la longueur d'onde de la lumière incidente.

Par exemple, considérons un masque d'objets répétitifs de période Λ illuminé par une lumière de longueur d'onde λ . A des plans équidistants derrière ce masque, des images des motifs du masque vont se former. La distance jusqu'au plan numéro n est donc donnée par la formule suivante : $Z_T = \frac{2n\Lambda^2}{\lambda}$.

Ainsi, la parfaite reproduction du motif original ne se produit pas n'importe où, mais seulement en des plans bien définis.

Prenons un autre exemple et considérons par exemple une modulation de phase due à un réseau d'indice de période Λ éclairé par une lumière de longueur d'onde λ .

Soit z l'axe horizontal de propagation de la lumière.

Dû à l'effet Talbot, le champ modulé en phase en un point z sera modulé en amplitude après une distance de propagation équivalente à $Z_T/4$ et $3Z_T/4$.

Ainsi, en ces plans, le réseau d'amplitude sera :

- en phase avec le réseau d'indice original après une propagation du champ sur une distance $Z_T/4$. La taille du motif reproduit est égale dans ce cas à $\Lambda = \sqrt{4\lambda d}$
- déphasé avec le réseau d'indice original après une propagation du champ sur une distance $3Z_T/4$. La taille du motif reproduit est égale dans ce cas à $\Lambda = \frac{3}{4}\lambda^d$

où d est une distance correspondant à un aller-retour de la lumière entre le plan image et le plan où se trouve le motif original.

^[1] H. F. Talbot, Facts relating to optical science, *Philos. Mag.*, **1836**, 9, 401

^[2] B. Packross, R. Eschbach, O. Bryngdahl, Achromatization of the self imaging (Talbot) effect, *Opt. Comm.*, **1984**, 50, 4, 205

^[3] M. Mansuripur, The Talbot effect, *Opt. and Phot. News*, **1997**, 8, 4, 42

La figure ci-dessous illustre le principe de l'effet Talbot décrit précédemment :

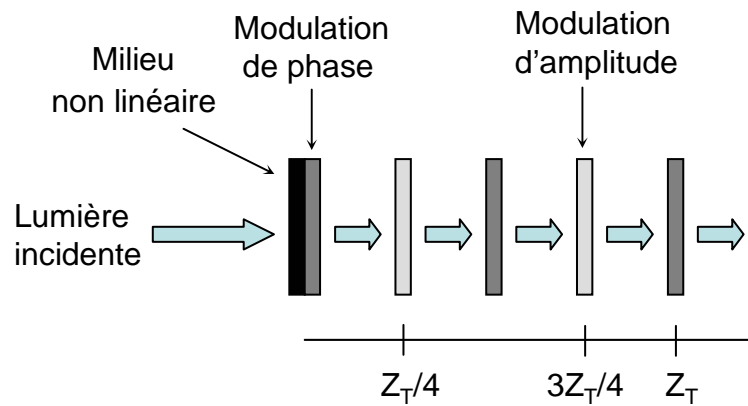


Figure 1 : Principe de l'effet Talbot. La modulation de phase est transformée en modulation d'amplitude en certains plans situés à une distance proportionnelle à la longueur de Talbot.

Bibliographie
générale

Bibliographie du chapitre I

- [1] www.ph.gla.ac.uk/detector_group/web-3D/litho_fr.html
- [2] Y. Xia, J. A. Rogers, K. E. Paul, G. M. Whitesides, Unconventional methods for fabricating and patterning nanostructures, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 1823
- [3] J. Aizenberg, J. A. Rogers, K. E. Paul, G. M. Whitesides, Imaging profiles of light intensity in the near field: applications to phase-shift photolithography, *Appl. Opt.*, **1998**, 37, 2145
- [4] M. H. Wu, G. M. Whitesides, Fabrication of two dimensional micropatterns using microspheres as lenses for projection photolithography, *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, 78, 2273
- [5] M. H. Wu, G. M. Whitesides, Fabrication of diffractive and micro-optical elements using microlens projection lithography, *Adv. Mat.*, **2002**, 14, 20, 1502
- [6] CEA Technologies, n°56, mai-juin 2001
- [7] E. Reichmanis, O. Nalamasu, F. M. Houlihan, T. I. Wallow, A. G. Timko, R. Cirelli, G. Dabbagh, R. S. Hutton, A. E. Novembre, B. W. Smith, Resist design concepts for 193nm lithography: opportunities for innovation and invention, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **1997**, B15, 2528
- [8] W. Zhou, S. M. Kuebler, K. L. Braun, T. Yu, J. K. Cammack, C. K. Ober, J. W. Perry, S. R. Marder, An efficient two-photon generated photoacid applied to positive-tone 3D microfabrication, *Nature*, **2002**, 296, 1106
- [9] H. B. Sun, S. Matsuo, H. Misawa, three dimensional photonic crystal structures achieved with two photon-absorption photopolymerization of resin, *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, 74, 6, 786
- [10] B. H. Cumpston, S. P. Ananthavel, S. Barlow, D. L. Dyer, J. E. Ehrlich, L. L. Erskine, A. A. Heikal, S. M. Kuebler, I. Y. S. Lee, D. Maughon, J. Qin, H. Röckel, M. Rumi, X. L. Wu, S. R. Marder, J. W. Perry, *Nature*, **1999**, 398, 51
- [11] S. Kawata, H. B. Sun, T. Tanaka, K. Takada, Finer features for functional microdevices, *Nature*, **2001**, 412, 697
- [12] S. Maruo, O. Nakamura, S. Kawata, Three dimensional microfabrication with two photon absorbed photopolymerization, *Opt. Lett.*, **1997**, 22, 2, 132
- [13] I. Wang, M. Bouriau, P. L. Baldeck, C. Martineau, C. Andraud, Three dimensional microfabrication by two photon initiated polymerization with a low cost microlaser, *Opt. Lett.*, **2002**, 27, 15, 1348

- [14] W. Chen, H. Ahmed, Fabrication of sub-10 nm structures by lift-off and by etching after electron-beam exposure of poly(methylmethacrylate) resist on solid substrates, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **1993**, B11 (6), 25219
- [15] C. C. Cheng, A. Scherer, Fabrication of photonic band-gap crystals, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **1995**, (6), 2696
- [16] E. Di Fabrizio, L. Grella, M. Baciocchi, M. Gentili, C. Ascoli, B. Cappella, C. Frediani, P. Morales, Nanometer biodevice fabrication by electron beam lithography, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **1997**, B15 (6), 2892
- [17] A. N. Broers, W. W. Molzen, J. J. Cuomo, N. D. Wittels, Electron-beam fabrication of 80-Ångströms metal structures, *Appl. Phys. Lett.*, **1976**, 29, 9, 596
- [18] J. M. Poate, K. Saadatmand, Ion beam technologies in the semiconductor world, *Rev. Sci. Ins.*, **2002**, 73, 868
- [19] R.L. Kubena, J.W. Ward, F.P. Stratton, R.J. Royce, G. M. Alkinson, A low magnification focused ion beam system with 8nm spot size, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **1991**, B9, 3079
- [20] W. Chen, H. Ahmed, Fabrication of sub-10nm structures by lift-off and by etching after electron-beam exposure of poly(methylmethacrylate) resist on solid substrates, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **1993**, B11, 2519
- [21] G. Simmon, A. M. Haghiriagosnet, J. Bourneix, D. Decanini, Y. Chen, F. Rousseaux, H. Launois, B. Vidal, Sub-20nm X-ray nanolithography using conventional mask technologies on monochromatized synchrotron radiation, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **1997**, B15, 2489
- [22] S. Khizroev, J. A. Bain, D. Litvinov, Fabrication of nanomagnetic probes via focused ion beam etching and deposition, *Nanotechnology*, **2002**, 13, 619
- [23] J. M. Gibson, Reading and writing with electron beams, *Phys. Today*, **1997**, 56
- [24] Y. Xia, G. M. Whitesides, Soft lithography, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 550
- [25] E. Delamarche, H. Schmid, H. A. Biebuyck, B. Michel, Stability of molded polydimethylsiloxane microstructures, *Adv. Mat.*, **1997**, 9, 741
- [26] Y. Xia, J. J. McClelland, R. Gupta, D. Qin, X.-M. Zho, L.L. Sohn, R.J. Celotta, G. M. Whitesides, Replica molding using polymeric materials: a practical step toward nanomanufacturing, *Adv. Mat.*, **1997**, 9, 147
- [27] Y. Xia, E. Kim, X. -M. Zhao, J. A. Rogers, M. Prentiss, G. M. Whitesides, Complex optical surfaces formed by replica molding against elastomeric masters, *Science*, **1996**, 273, 347
-

- [28] S. Shibata, O. Sugihara, Y. Che, H. Fujimura, C. Egami, N. Okamoto, Formation of channel waveguide with grating in polymer films based on simultaneous photobleaching and embossing, *Opt. Mat.*, **2002**, 21, 495
- [29] S. Y. Chou, P. R. Krauss, P. J. Renstrom, Imprint of sub-25nm vias trenches in polymers, *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, 67, 3114
- [30] S. Y. Chou, P. R. Krauss, P. J. Renstrom, Imprint lithography with 25 nanometer resolution vias trenches in polymers, *Science*, **1996**, 272, 85
- [31] A. Kumar, G. M. Whitesides, Features of gold having micrometer to centimeter dimensions can be formed through a combination of stamping with an elastomeric stamp and an alkanethiol “ink” followed by chemical etching, *Appl. Phys. Lett.*, **1993**, 63, 2002
- [32] J. L. Wilbur, H. A. Biebuyck, J. C. MacDonald, G. M. Whitesides, Scanning force microscopies can image patterned self-assembled monolayers, *langmuir*, **1995**, 11, 825
- [33] X. M. Yang, A. A. Tryk, K. Hasimoto, A. Fujishima, Surface enhanced Raman imaging of a patterned self-assembled monolayer formed by microcontact printing on a silver film, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 69, 4020
- [34] X. –M. Zhao, Y. Xia, G. M. Whitesides, fabrication of three-dimensional microstructures: microtransfer molding, *Adv. Mat.*, **1996**, 8, 837
- [35] J.D. Joannopoulos, P. R. Villeneuve, S. Fan, Photonic crystals : putting a new twist on light, *Nature*, **1997**, 386, 143
- [36] X. –M. Zhao, S. P. Smith, S. J. Waldman, G. M. Whitesides, M. Prentiss, demonstration of waveguide couplers fabricated using microtransfer molding, *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, 71, 1017
- [37] Y. Xia, E. Kim, G. M. Whitesides, Micromolding of polymers in capillaries: applications in microfabrication, *Chem. Mat.*, **1996**, 8, 1558
- [38] E. Kim, Y. Xia, G. M. Whitesides, Polymer microstructures formed by moulding in capillaries, *Nature*, **1995**, 376, 581
- [39] P. M. Ajayan, S. Iijima, capillarity-induced filling of carbon nanotubes, *Nature*, **1993**, 361, 333
- [40] E. Dujardin, T. W. Ebbesen, H. Hiura, K. Taganaki, Capillarity and wetting of carbon nanotubes, *Science*, **1994**, 265, 1850

Bibliographie du chapitre II

- [¹] H. Rau, Photoisomerization of azobenzenes, *Photochemistry and photophysics vol. II*, **1990**, J. F. Rabek editor, CRC Press, Chapter 4, 119
- [²] M. S. Ho, A. Natansohn, C. Barrett, P. Rochon, Azo polymers for reversible optical storage. 8. The effect of polarity of the azobenzene groups, *Can. J. Chem.*, **1995**, 73, 1773
- [³] C. J. Barret, A. Natansohn, P. Rochon, Mechanism of optically inscribed high-efficiency diffraction gratings in azo-polymer films, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 8836
- [⁴] K. Ichimura, S. –K. Oh, M. Nakagawa, Light-driven motion of liquids on a photoresponsive surface, *Science*, **2000**, 288, 1624
- [⁵] T. Todorov, L. Nikolova, T. Tomova, Polarization holography;: a new high-efficiency organic material with reversible photoinduced birefringence, *Appl. Opt.*, **1984**, 23, 4309
- [⁶] C. Jones, S. Day, Shedding light on alignment, *Nature*, **1991**, 15, 351
- [⁷] C. Fiorini, F. Charra, A. C. Etilé, P. Raimond, J. M. Nunzi, Photoinduced non-centrosymmetry in azo-polymers using dual-frequency interferences, *Advanced Functional Molecules and polymers, Vol. 3, Electronic and photonic properties*, ed. By H. S. Nalwa, Overseas Publishers Association, **2001**
- [⁸] P. Rochon, J. Gosselin, A. Natansohn, S. Xie, Optically induced and erased birefringence and dichroïsm in azoaromatic polymers, *Appl. Phys. Lett.*, **1992**, 60, 4
- [⁹] J. Eickmans, T. Bieringer, S. Kostromine, H. Berneth, R. Thoma, Photoadressable polymers: a new class of materials for optical data storage and holographic memories, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1999**, 38, 1835
- [¹⁰] S. J. Zilker, T. Bieringer, D. Haarer, R. S. Stein, J. W. Van Egmond, S. G. Kostromine, Holographic data storage in amorphous polymers, *Adv. Mat.*, **1998**, 10, 11, 855
- [¹¹] Y. Shi, W. H. Steier, L. Yu, L. R. Dalton, Large photoinduced birefringence in an optically nonlinear polyester polymer, *Appl. Phys. Lett.*, **1991**, 59, 2935
- [¹²] C. C. Teng, M. A. Mortazavi, G. K. Boudoughian, Origin of the poling-induced optical loss in a nonlinear optical polymeric waveguide, *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, 66, 667
- [¹³] P. Rochon, E. Batalla, A. Natansohn, Optically induced surface gratings on azoaromatic polymer films, *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, 66, 2, 136
- [¹⁴] D. Y. Kim, S. K. Tripathy, L. Li, J. Kumar, Laser induced holographic surface relief gratings on nonlinear optical polymer films, *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, 66, 10, 1166
- [¹⁵] L. F. Thomson, C. G. Willson, M. J. Bowden, Introduction to microlithography, **1983**, ACS Symposium, Series 219, American Chemical Society
-

- [16] X. L. Jiang, L. Li, J. Kumar, D. Y. Kim, V. Shivshankar, S. K. Tripathy, Polarization dependent recordings of surface relief gratings in azobenzene containing polymer films, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 68, 19, 2619
- [17] C. Fiorini, N. Prudhomme, G. de Veyrac, I. Maurin, P. Raimond, J.-M. Nunzi, Molecular migration mechanism for laser induced surface relief grating formation, *Syn. Met.*, **2000**, 115, 121
- [18] N. K. Viswanathan, D. Y. Kim, S. Bian, J. Williams, W. Liu, L. Li, L. Samuelson, J. Kumar, S. K. Tripathy, Surface relief structures on azo polymer films, *J. Mat. Chem.*, **1999**, 9, 1941
- [19] S. Bian, L. Li, J. Kumar, D. Y. Kim, J. M. Williams, S. K. Tripathy, Single laser beam induced surface deformation on azobenzene polymer films, *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, 73, 13, 1
- [20] C. Fiorini, N. Prudhomme, A. C. Etilé, P. Lefin, P. Raimond, J.-M. Nunzi, All-optical manipulation of azo-dye molecules, *Macr. Symp.*, **1999**, 137, 105
- [21] C. J. Barret, P. Rochon, A. Natansohn, Model of laser-driven mass transport in thin films of dye-functionalized polymers, *J. Chem. Phys.*, **1998**, 109, 4, 1505
- [22] X. L. Jiang, L. Li, J. Kumar, D. Y. Kim, V. Shivshankar, S. K. Tripathy, Polarization dependent recordings of surface relief gratings in azobenzene containing polymer films, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 68, 19, 2619
- [23] F. Lagugné-Labarthe, T. Buffeteau, C. Sourisseau, Inscription of holographic gratings using circularly polarized light : influence of the optical set-up on the birefringence and surface relief grating properties, *Appl. Phys. B*, **2002**, 74, 129
- [24] F. Lagugné-Labarthe, P. Rochon, A. Natansohn, Polarization analysis of diffracted orders from a birefringence grating recorded on azobenzene containing polymer, *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, 75, 10, 1377
- [25] F. Lagugné-Labarthe, T. Buffeteau, C. Sourisseau, Analyses of the diffraction efficiencies, birefringence, and surface relief gratings on azobenzene-containing polymer films, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 2654
- [26] F. Lagugné-Labarthe, T. Buffeteau, C. Sourisseau, Properties of birefringence and surface relief gratings inscribed on azopolymer thin films using various interference patterns, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, **2002**, 4, 5235
- [27] S. K. Tripathy, N. K. Viswanathan, S. Balasubramanian, S. Bian, L. Li, J. Kumar, Polarization dependent holographic write, read and erasure of surface relief gratings on azopolymer films, *Multiphoton and light driven multielectron processes in organics: new phenomena, materials and applications*, Kluwer academic publishers, **2000**, 421

- [28] X. L. Jiang, L. Li, J. Kumar, D. Y. Kim, S. K. Tripathy, Unusual polarization dependent optical erasure of surface relief gratings on azobenzene polymer films, *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, 72, 20, 2502
- [29] F. Lagugné-Labarthe, T. Buffeteau, C. Sourisseau, Optical erasures and unusual surface reliefs of holographic gratings inscribed on thin films of an azobenzene functionalized polymer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, 4, 4020
- [30] F. Lagugné-Labarthe, J. L. Bruneel, T. Buffeteau, C. Sourisseau, M. R. Huber, S. J. Zilker, T. Bieringer, Photoinduced orientations of azobenzene chromophores in two distinct holographic diffraction gratings as studied by polarized Raman confocal microspectrometry, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, 2, 5154
- [31] F. Lagugné-Labarthe, T. Buffeteau, C. Sourisseau, Molecular orientations in azopolymer holographic diffraction gratings as studied by Raman confocal microspectrometry, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 5754
- [32] S. Bian, J. M. Williams, D. Y. Kim, L. Li, S. balasubramanian, J. Kumar, S. K. Tripathy, Photoinduced surface deformations on azobenzene polymer films, *J. Appl. Phys.*, **1999**, 86, 8, 4498
- [33] T. Fukuda, H. Matsude, T. Shiraga, T. Kimura, M. Kato, N. K. Viswanathan, J. Kumar, S. K. Tripathy, Photofabrication of surface relief grating on films of azobenzene polymer with different dye functionalization, *Macromolecules*, **2000**, 33, 4220
- [34] T. Fukuda, K. Sumaru, T. Yamanaka, H. Matsuda, Photo-induced formation of the surface relief grating on azobenzene polymers: analysis based on the fluid mechanics, *Mol. Cryst. And Liq. Cryst.*, **2000**, 345, 263
- [35] T. Fukuda, H. Matsuda, T. Shiraga, T. Kimura, M. Kato, N. K. Viswanathan, J. Kumar, S. K. Tripathy, photofabrication of surface relief grating on films of azobenzene polymer with different dye functionalization, *Macromolecules*, **2000**, 33, 4220
- [36] C. J. Barret, P. Rochon, A. Natansohn, Model of laser-driven mass transport in thin films of dye-functionalized polymers, *J. Chem. Phys.*, **1998**, 109, 4, 1505
- [37] D. Y. Kim, L. Li, X. L. Jiang, V. Shivshankar, J. Kumar, S. K. Tripathy, Polarized laser induced holographic surface relief gratings on polymer films, *Macromolecules*, **1995**, 28, 8835
- [38] J. Paterson, A. Natansohn, P. Rochon, C. Callender, L. Robitaille, Optically inscribed surface relief diffraction gratings on azobenzene-containing polymers for coupling light into slab waveguides, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 69, 22, 3318
- [39] L. Rocha, V. Dumarcher, C. Denis, P. Raimond, C. Fiorini, J. M. Nunzi, Laser emission in periodically modulated polymer films, *J. Appl. Phys.*, **2001**, 89, 3, 1
- [40] P. Rochon, A. Natansohn, C. Callender, L. Robitaille, Guided mode resonance filters using polymer films, *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, 71, 1008

- [41] P. Rochon, A. Natansohn, Photoinduced motions in azobenzene-based amorphous polymers: possible photonic devices, *Adv. Mat.*, **1999**, 11, 16, 1387
- [42] S. Bian, L. Li, J. Kumar, D. Y. Kim, J. M. Williams, S. K. Tripathy, Single laser beam induced surface deformation on azobenzene polymer films, *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, 73, 13, 1
- [43] Y. Che, O. Sugihara, C. Egami, H. Fujimara, Y. Kawata, N. Okamoto, M. Tsuchimori, O. Watanabe, Fabrication of surface relief grating with second-order nonlinearity using urethane-urea copolymer films, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1999**, 38, 6316
- [44] C. Egami, Y. Kawata, Y. Aoshima, S. Alasfar, O. Sugihara, H. Fujimura, N. Okamoto, Two-stage optical data storage in azo polymers, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2000**, 39, 1558
- [45] C. J. Barret, P. Rochon, A. Natansohn, Model of laser-driven mass transport in thin films of dye-functionalized polymers, *J. Chem. Phys.*, **1998**, 109, 4, 1505
- [46] K. Sumaru, T. Yamanaka, T. Fukuda, H. Matsuda, Photoinduced surface relief gratings on azopolmymer films: analysis by a fluid mechanics model, *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, 75, 13, 1878
- [47] K. Sumaru, T. Fukuda, T. Kimura, H. Matsuda, T. Yamanaka, Photoinduced surface relief formation on azopolmymer films: a driving force and formed relief profile, *J. Appl. Phys.*, **2002**, 91, 5, 3421
- [48] P. Lefin, C. Fiorini, J. M. Nunzi, Anisotropy of the photoinduced translation diffusion of azo-dyes, *Opt. Mat.*, **1998**, 9, 323
- [49] D. B. Hall, A. Dhinojwala, J. M. Torkelson, Translation-rotation pradox for diffusion in glass-forming polymers; the role of the temperature dependence of the relaxation time distribution, *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, 79, 1, 103
- [50] J. Kumar, L. Li, X. L. Jiang, D. Y. Kim, T. S. Lee, S. Tripathy, Gradient force: the mechanism for surface relief grating formation in azobenzene functionalised polymers, *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, 72, 17, 2096
- [51] T. Fukuda, H. Matsude, T. Shiraga, T. Kimura, M. Kato, N. K. Viswanathan, J. Kumar, S. K. Tripathy, Photofabrication of surface relief grating on films of azobenzene polymer with different dye functionalization, *Macromolecules*, **2000**, 33, 4220
- [52] N. K. Viswanathan, S. Balasubramanian, L. Li, J. Kumar, S. K. Tripathy, Surface initiated mechanism for the formation of relief gratings on azo-polymer films, *J. Phys. Chem.*, **1998**, 102, 6064
- [53] T. G. Pedersen, P. M. Johansen, N. C. R. Holme, P. S. Ramanujam, Mean-field theory of photoinduced formation of surface reliefs in side-chain azobenzene polymers, *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, 80, 1, 89

- [54] T. G. Pedersen, P. M. Johansen, Mean-field theory of photoinduced molecular reorientation in azobenzene liquid crystalline side-chain polymers, *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, 79, 13, 2470
- [55] D. Bublit, M. Helgert, B. Fleck, L. Wenke, S. Hvilsted, P. S. Ramanujam, Photoinduced deformation of azobenzene polyester films, *Appl. Phys. B*, **2000**, 70, 863
- [56] D. Courjon, C. Bainier, La microscopie optique en champ proche-théorie et applications, *Springer-Verlag Ed.*, **2001**
- [57] N. Landraud, Nanostructuration optique de films sol-gel photochromiques par microscopie en champ proche, *Thèse de l'école polytechnique*, **2002**
- [58] F. H'Dhili, R. Bachelot, A. Rumyantseva, G. Lerondel, P. Royer, Nano-patterning photosensitive polymers using local field enhancement at the end of apertureless SNOM tips, *J. of Microscopy*, **2003**, 209, 214
- [59] R. Bachelot, F. H'Dhili, D. Barchiesi, G. Lerondel, R. Fikri, P. Royer, N. Landraud, J. Peretti, F. Chaput, G. Lamel, J. P. Boilot, K. Lahlil, Aperture near field optical microscopy: A study of the local tip field enhancement using photosensitive azobenzene-containing films, *J. Appl. Phys.*, **2003**, 94 (3)
- [60] M. Hamano, M. Irie, Rewritable near field optical recording on photochromic thin films, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1996**, 35, 1764
- [61] R. Kim; J. H. Park; W. Jhe, Near-field optical recording by reflection mode near field scanning optical microscope,: submicron sized marks and their thermodynamic stability, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2000**, 39,
- [62] J. Jersch, K. Dickman, Nanostructure fabrication using laser field enhancement in the near field of a scanning tunneling microscope tip, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 68, 6, 868
- [63] J. Jersch, K. Dickman, Nanostructure fabrication using laser field enhancement in the near field of a scanning tunneling microscope tip, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 68, 6, 868
- [64] F. H'dhili, R. Bachelot, G. Lerondel, D. Barchiesi, P. Royer, Near-Field optics: direct observation of the field enhancement below an apertureless probe using a photosensitive polymer, *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, 79, 24, 4019
- [65] L. Novotny, E. J. Sanchez, X. S. Xie, Near field optical imaging using metal tips illuminated by high order hermite-gaussian beams, *Ultramicroscopy*, **1996**, 71, 21
- [66] O. J. F. Martin, C. Girard, Controlling and tuning strong optical field gradients at a local probe microscope tip apex, *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, 70, 6, 705
- [67] J. L. Bohn, D. J. Nesbitt, A. Gallagher, Field enhancement in apertureless near field scanning optical microscopy, *J. Opt. Soc. Am. A.*, **2001**, 18, 12, 2998
- [68] A. V. Zayats, Electromagnetic field enhancement in the context of apertureless near-field microscopy, *Opt. Commun.*, **1999**, 161, 156
-

- ^[69] H. Furukawa, S. Kawata, Local field enhancement with an apertureless near-field optical microscope, *Opt. Commun.*, **1998**, 148, 221
- ^[70] H. Cory, A. C. Boccara, J. C. Rivoal, A. Lahrech, Electric field intensity variation in the vicinity of a perfectly conducting conical tip: application to near-field microscopy, *Microwave opt. technol. Lett.*, **1998**, 18, 120

Bibliographie du chapitre III

- [¹] C. Bowman, A. C. Newell, Natural patterns and wavelets, *Rev. Mod. Phys.*, **1998**, 70, 1, 289
- [²] M. C. Cross, D. Hohenberg, Pattern formation outside equilibrium, *Rev. Mod. Phys.*, **1993**, 65, 3, 851
- [³] C. Hubert, C. Fiorini-Debuisschert, I. Maurin, J. M. Nunzi, P. Raimond, Spontaneous patterning of hexagonal structures in an azo-polymer using light-controlled mass transport, *Adv. Mat.*, **2002**, 14, 10, 729
- [⁴] C. Jones, S. Day, Shedding light on alignment, *Nature*, **1991**, 15, 351
- [⁵] H. Rau, Photoisomerization and photo-orientation of azobenzenes, *Photoreactive organic thin films*, **2002**, edited by Z. Sekkat and W. Knoll, Academic Press
- [⁶] M. S. Ho, A. Natansohn, C. Barrett, P. Rochon, Azo polymers for reversible optical storage. 8. The effect of polarity of the azobenzene groups, *Can. J. Chem.*, **1995**, 73, 1773
- [⁷] E. Guyon, J. P. Hulin, L. Petit, *Hydrodynamique physique*, Savoirs Actuels, Editions du CNRS, **2001**
- [⁸] A. E. Siegman, P. M. Fauchet, Stimulated Wood's anomalies on laser-illuminated surfaces, *IEEE J. Quantum Elec.*, **1986**, 22, 1384
- [⁹] D. Bäuerle, Instabilities and structure formation, *Laser processing and chemistry*, Springer, **2000**, 571
- [¹⁰] M. Birnbaum, Semiconductor surface damage produced by ruby laser, *J. Appl. Phys.*, **1965**, 36, 3688
- [¹¹] J. F. Young, J. S. Preston, H. M. van Driel, J. E. Sipe, Laser induced periodic surface structure. II. Experiments on Ge, Si, Al, and brass, *Phys. Rev. B*, **1983**, 27, 1155
- [¹²] M. Bolle, S. Lazare, M. Le Blanc, A. Wilmes, Submicron periodic structures produced on polymer surfaces with polarized excimer laser ultraviolet radiation, *Appl. Phys. Lett.*, **1992**, 60, 6, 674
- [¹³] P. E. Dyer, R. J. Farley, Dynamics of laser-induced periodic surface structures in excimer laser ablation of polymers, *J. Appl. Phys.*, **1993**, 74, 2, 1442
- [¹⁴] M. Bolle, S. Lazare, Characterization of submicrometer periodic structures produced on polymer surfaces with low-fluence ultraviolet laser radiation, *J. Appl. Phys.*, **1993**, 73, 7, 3516
- [¹⁵] M. Bolle, S. Lazare, Submicron periodic structures produced on polymer surfaces with polarized excimer laser ultraviolet radiation, *Appl. Surf. Science*, **1993**, 65/66, 34

Bibliographie du chapitre IV

- ^[1] Self-Organization in optical systems and applications to information technology, M. A. Vorontsov, W.B Miller Eds, Springer Berlin, **1995**
- ^[2] Self-Organization in optical systems and applications to information technology, M. A. Vorontsov, W.B Miller Eds, Springer Berlin, **1995**
- ^[3] W. J. Firth, Spatial instabilities in a Kerr slice with a single feedback mirror, *J. Mod. Opt.*, **1990**, 37, 151
- ^[4] G. D'Alessandro, W. J. Firth, Spontaneous hexagon formation in a nonlinear optical medium with feedback mirror, *Phys. Rev. Lett.*, **1991**, 66, 2597
- ^[5] G. D'Alessandro, W. J. Firth, Hexagonal spatial patterns for a Kerr slice with a feedback mirror, *Phys. Rev.A.*, **1992**, 46, 537
- ^[6] B. Packcross, R. Eschbach, O. Bryngdahl, Achromatization of the self-imaging (Talbot) effect, *Opt.Comm.*, **1984**, 50, 4, 205
- ^[7] M. Mansuripur, The Talbot effect, *Opt. And Phot. News*, **1997**, 42, 1997
- ^[8] R. Macdonald, H. J. Eichler, Spontaneous optical pattern formation in a nematic liquid crystal with feedback mirror, *Opt.Comm.*, **1992**, 89, 289
- ^[9] M. Tamburrini, M. Bonavita, S. Wabnitz, E. Santamato, Hexagonally patterned beam filamentation in a thin liquid crystal film with a single feedback mirror, *Opt. Lett.*, **1993**, 18, 855
- ^[10] P. M. Lushnikov, A. V. Mamaev, Spontaneous hexagon formation in photorefractive crystal with a single pump wave, *Opt. Lett.*, **1999**, 24, 21, 1511
- ^[11] T. Honda, Hexagonal pattern formation due to counterpropagation in KNbO₃, *Opt. Lett.*, **1993**, 18, 8, 598
- ^[12] G. Giusfredi, J. F. Valley, R. Pon, G. Khitrova, H. M. Gibbs, Optical instabilities in sodium vapor, *J. Opt. Soc. Am. B*, **1998**, 5, 5, 1181
- ^[13] G. Grynberg, E. Le Bihan, P. Verkerk, P. Simoneau, J. R. R. Leite, D. Bloch, S. Le Boiteux, M. Ducloy, Observation of instabilities due to mirrorless four-wave mixing oscillation in sodium, *Opt. Com.*, **1988**, 67, 5, 363
- ^[14] M. A. Vorontsov, N. G. Iroshnikov, R. L. Abernathy, Diffractive patterns in a nonlinear optical two-dimensional feedback system with field rotation, *Chaos, Solitons and Fractals*, **1994**, 4, 8-9, 1701

- [15] M. A. Vorontsov, A. Yu. Karpov, Kerr slice-based nonlinear interferometer with two-dimensional feedback: control of roll and hexagon formation, *Opt. Lett.*, **1995**, 20, 24, 2466
- [16] P. L. Ramazza, S. Boccaletti, S. Ducci, F. T. Arecchi, Transport induced pattern selection in a nonlinear optical system, *J. Non. Opt. Phys. Mat.*, **1999**, 8, 2, 235
- [17] P. L. Ramazza, S. Ducci, F. T. Arecchi, Optical diffraction-free patterns induced by a discrete translationnal transport, *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, 81, 19, 4128
- [18] P. L. Ramazza, S. Boccaletti, A. Giaquinta, E. Pampaloni, S. Soria, F. T. Arecchi, Optical pattern selection by a lateral wave-front shift, *Phys. Rev. A*, **1996**, 54, 4, 3472
- [19] B. Thüring, R. Neubecker, T. Tschudi, Transverse pattern formation in liquid crystal light valve feedback system, *Opt. Comm.*, **1993**, 102, 111
- [20] R. Neubecker, G. L. Oppo, B. Thüring, T. Tschudi, Pattern formation in a liquid crystal light valve with feedback, including polarization, saturation, and internal threshold effects, *Phys. Rev. A*, **1995**, 52, 791
- [21] Chaos, solitons and fractals, special issue on Nonlinear Optical Structures, patterns, chaos, L. A. Lugiato, S. El Naschie editors, **1994**, vol.4, n°8-9
- [22] H. Rau, Photoisomerization of azobenzenes, in *Photochemistry and photophysics-Vol II*, **1990**, CRC press, J. F. Rabeck editor
- [23] R. Loucif-Saïbi, K. Nakatani, J. A. Delaire, M. Dumont, Z. Sekkat, Photoisomerization and second harmonic generation in disperse red one doped and functionalized poly(methyl methacrylate) films, *Chem. Mat.*, **1993**, 5, 229
- [24] N. K. Viswanathan, S. Balasubramnian, L. Li, J. Kumar, S. K. Tripathy, Surface initiated mechanism for the formation of relief gratings on azo polymer films, *J. Phys. Chem.*, **1998**, 102, 6064
- [25] L. J. Bellamy, The infra red spectra of complex molecules, Second edition, *J. Wiley edition*, **1966**
- [26] J. Vydra, H. Beisinghoff, T. Tshudi, Photodecay mechanisms in side chain nonlinear optical polymethacrylates, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 69, 8
- [27] W. J. Firth, Spatial instabilities in a Kerr medium with single feedback mirror, *J. Mod. Opt.*, **1990**, 37-2, 151

Bibliographie du chapitre V

- [¹] F. Gutmann, L. E. Lyons, dans *Organic semiconductors*, Wiley, New-York, **1967**
- [²] T. Osada, Th. Kugler, P. Bröms, W. R. Salancek, Polymer-based light-emitting devices: investigations on the role of the indium-tin oxide (ITO) electrode, *Synth. Met.*, **1998**, 96, 77
- [³] C. C. Wu, C. I. Wu, J. C. Sturm, A. Kahn, Surface modification of indium tin oxide by plasma treatment: An effective method to improve the efficiency, brightness, and reliability of organic light emitting devices, *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, 70, 1348
- [⁴] T. Nagamoto, Y. Maruta, O. Otomo, Electrical and optical properties of vacuum-evaporated indium-tin oxide films with high electron mobility, *Thin Solid Films*, **1990**, 192, 17
- [⁵] C. W. Tang, S. A. Vanslyke, Organic electroluminescent diodes, *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, 61, 913
- [⁶] J. C. Carter, I. Grizzy, S. K. Heeks, D. J. Lacey, S. G. Latham, P. G. May, O. Ruiz de los Panos, K. Piechler, C. R. Towns, H. H. Wittmann, Operating stability of light-emitting polymer diodes based on poly(p-phenylene vinylene), *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 71, 34
- [⁷] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackey; R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, Light-emitting diodes based on conjugated polymers, *Nature*, **1990**, 347, 539
- [⁸] J. R. Lawrence, P. Andrew, W. L. Barnes, M. Buck, G. A. Turnbull, I. D. W. Samuel, Optical properties of a light emitting polymer directly patterned by soft lithography, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 81, 11, 1955
- [⁹] J. M. Lupton, B. J. Matterson, I. D. W. Samuel, M. J. Jory, W. L. Barnes, Bragg scattering from periodically microstructured light emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, 77, 21, 3340
- [¹⁰] L. S. Roman, O. Inganäs, T. Granlung, T. Nyberg, M. Svensson, M. R. Andersson, J. C. Hummelen, Trapping light in polymer photodiodes with soft embossed gratings, *Adv. Mat.*, **2000**, 12, 3, 189
- [¹²] Y. J. Lee, S. H. Kim, J. Huh, G. H. Kim, Y. H. Lee, S. H. Cho, Y. C. Kim, Y. R. Do, A high-extraction efficiency nanopatterned organic light emitting diode, *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, 82, 21, 3779
- [¹²] L. Rocha, Microstructures électroluminescentes organiques : application à la gestion de l'émission lumineuse, Thèse de l'université Paris VI, 2002
- [¹³] L. Rocha, C. Fiorini-Debuisschert, C. Denis, P. Maisse, P. Raimond, B. Geffroy, J. M. Nunzi, Control of light emission properties of electroluminescent diodes by surface scattering, *Organic Nanophotonics*, NATO science series, F. Charra et al (eds.), **2003**, 405

